



Sara Lopes Rodrigues

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Remoção em fase líquida do fármaco
Diclofenac por adsorção em biocarvão**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo, Investigadora de Pós-Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadora: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca, Professora Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio
Arguente: Prof. Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes
Vogal: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2015

Sara Lopes Rodrigues

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

**Remoção em fase líquida do fármaco
Diclofenac por adsorção em biocarvão**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientadores: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo, Investigadora
de Pós-Doutoramento, Faculdade de Ciências e
Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadora: Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da
Fonseca, Professora Associada, Faculdade de
Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio
Arguente: Prof. Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes
Vogal: Doutora Maria Manuel Serrano Bernardo

Do presente trabalho foi submetido um resumo
à *Annual World Conference on Carbon –*
Carbon 2015, aceite para comunicação oral,
a realizar de 12 a 17 de Julho de 2015,
em Dresden,
Alemanha.

Remoção em fase líquida do fármaco Diclofenac por adsorção em biocarvão

“Copyright”

Sara Lopes Rodrigues

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limitações geográficas, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedicatória

Esta dissertação é completamente dedicada ao meu avô Álvaro que partiu no passado mês de Fevereiro...

Gostava que ele tivesse tido a oportunidade de ler esta dissertação tal como eu tive oportunidade de ler os poemas extremamente bonitos que ele escreveu.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, faço questão de agradecer aos meus pais que me proporcionaram o suporte emocional e financeiro para aqui chegar.

Em segundo lugar, dou destaque às minhas orientadoras: a Doutora Maria Bernardo e a Professora Doutora Isabel Fonseca, graças à sua orientação senti-me motivada durante todo o semestre relativo ao trabalho de laboratório para esta dissertação de mestrado.

Em terceiro lugar, a todas as pessoas que contribuíram para a execução deste trabalho e são elas: a D^a. Palminha, a Mafalda, o Professor Nuno Lapa e o técnico que opera com o ASAP, Nuno Costa.

Também devo um grande agradecimento à Ana, à Catarina, à Margarida e à Liliana. Começaram por ser colegas de curso quando cheguei à FCT e são agora minhas amigas; espero que o continuem a ser para sempre!

Para além das amigas mencionadas anteriormente não poderia deixar de agradecer a todas e todos os outros meus amigos mas, durante o semestre em que estive inscrita para realizar esta dissertação foi também importante a companhia da Gaelle, da Raquel e mais para o final, da Ana e da Virgínia.

Em último mas, nem por isso menos importante, deixo o meu agradecimento a toda a minha família.

Resumo

Grande parte dos resíduos de biomassa gerados na indústria agro-alimentar encontram-se subvalorizados. Como tal, é fundamental desenvolver processos capazes de converter esses resíduos em produtos de valor acrescentado.

Por outro lado, os compostos farmacêuticos são considerados contaminantes emergentes das águas residuais e com efeitos nocivos para a saúde humana e dos animais.

Tendo em conta este enquadramento, resíduos industriais de processamento de batata, foram convertidos em biocarvão activado e utilizados como adsorventes do fármaco Diclofenac, em fase líquida.

Os resíduos de biomassa, maioritariamente casca de batata, foram submetidos a caracterização química e a análise termogravimétrica.

O biocarvão foi obtido por activação química dos resíduos de biomassa com K_2CO_3 a 700°C durante 1 hora, em atmosfera de azoto. Seguidamente foi submetido a caracterização textural e química.

O biocarvão (CRB) foi aplicado à remoção de diclofenac sódico (DCF), em fase aquosa, e o seu desempenho foi comparado com o de um carvão activado comercial (GAC).

Ambos os carvões, apresentaram-se como materiais microporosos, mas o CRB revelou possuir uma extensa rede macroporosa que se reflectiu numa cinética de adsorção do DCF significativamente mais rápida que a do GAC. Concluiu-se que a cinética de adsorção do DCF com o biocarvão obedecia a um modelo de pseudo 2ª ordem e a cinética do GAC se ajustava a um modelo de pseudo 1ª ordem. Apesar do GAC apresentar uma capacidade superior de adsorção no equilíbrio, a sua constante cinética foi inferior à do CRB.

No estudo das isotérmicas de adsorção, observou-se que ambos os carvões seguiam o modelo de Langmuir. Apesar da maior capacidade de adsorção do carvão comercial, a constante de Langmuir para o carvão CRB apresentou-se acentuadamente superior, revelando maior afinidade do DCF com este carvão.

Para além disso, a cinética superior do CRB representa uma vantagem para processos em que este parâmetro seja determinante.

Palavras-chave: adsorção, biocarvão, Diclofenac, carvão activado, resíduos de biomassa

Abstract

A significant fraction of biomass wastes or by-products generated in the agrofood industry are currently undervalued or discarded. Therefore, it is crucial to develop processes able to convert those wastes into added-value products.

On the other hand, pharmaceutical compounds are considered emerging contaminants of wastewaters with harmful effects for human as for animal health.

Therefore, in the present study, biomass wastes from a potato processing company were used as precursors of activated carbon. The obtained carbon was applied as adsorbent of the drug diclofenac, an anti-inflammatory and analgesic pharmaceutical compound.

The biomass wastes, mainly composed of potato peel, were submitted to chemical characterization and thermogravimetric analysis.

The activated carbon was obtained by chemical activation with K_2CO_3 and carbonized at 700°C, during 1 h, under nitrogen atmosphere. Afterwards, it was submitted to textural and chemical characterization. The biomass derived activated carbon (CRB) was applied to the removal of liquid-phase sodium diclofenac (DCF) and its performance was compared with a commercial granular activated carbon (GAC).

Both carbons, CRB and GAC, were microporous materials, but CRB presented a significant macroporous network, that most probably was responsible for the faster adsorption kinetics presented by this carbon. It was concluded that CRB obeyed to a pseudo second order kinetic model and GAC to a pseudo-first order kinetic model. Although GAC carbon presented a higher DCF uptake capacity at equilibrium, its kinetic constant was lower.

In the study of the adsorption isotherms, it was observed that both carbons followed the Langmuir model. GAC presented a higher uptake capacity, but CRB presented a higher Langmuir constant, revealing a higher affinity to DCF.

Keywords: activated carbon, adsorption, biocarbon, biomass wastes, Diclofenac

Índice

Agradecimentos	xi
Resumo	xiii
Abstract.....	xv
Índice	xvii
Índice de figuras	xix
Índice de tabelas	xxi
Lista de abreviaturas	xxiii
Lista de símbolos.....	xxv
1 Introdução.....	1
1.1 A problemática dos fármacos no ambiente	1
1.2 Diclofenac	2
1.3 Sistemas de tratamento de águas – a adsorção por carvões activados.....	4
1.4 Carvões activados derivados de biomassa e adsorção de fármacos	4
1.5 Carvão derivado de resíduos de batata.....	5
1.6 Adsorção de contaminantes em fase líquida por carvões activados	5
1.7 Técnicas de caracterização de carvões	7
1.7.1 Análises químicas	7
1.7.1.1 Análise elementar	7
1.7.1.2 Determinação do pH_{pzc}	7
1.7.1.3 Teor de cinzas	8
1.7.2 Análise textural.....	8
1.7.2.1 Microscopia electrónica de varrimento	8
1.7.2.2 Isotérmicas de adsorção física	8
1.8 Adsorção em fase líquida	11
1.8.1 Isotérmicas de adsorção	11
1.8.1.1 Isotérmica de Langmuir	11
1.8.1.2 Isotérmica de Freundlich	12
1.8.2 Cinéticas de adsorção.....	13
1.8.2.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem	13
1.8.2.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem	14
2. Objectivos	15
3. Inovação e originalidade do trabalho	17
4. Materiais e Métodos	19
4.1 Resíduos de biomassa	19
4.2 Norit Granular Activated Carbon 1240.....	19
4.3 Diclofenac sódico.....	20
4.4 Caracterização dos resíduos de biomassa.....	20
4.5 Análise elementar	21
4.6 Análise termogravimétrica	21
4.7 Carbonização/activação dos resíduos de biomassa	22
4.8 Carbonização e lavagem	22
4.9 Caracterização dos carvões	22
4.9.1 Caracterização textural	23
4.9.1.1 Isotérmicas de adsorção de azoto.....	23
4.9.1.2 Microscopia electrónica de varrimento	23
4.9.2 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pzc})	23
4.9.3 Análise elementar	23
4.9.4 Determinação do teor de cinzas	23
4.10 Estudo da adsorção em fase líquida de DCF sódico com os carvões CRB e GAC 1240	24
4.10.1 Procedimento geral	24
4.10.2 Recta de calibração do DCF	24
4.10.2.1 Determinação do comprimento de onda de absorvância máxima do DCF	24
4.10.3 Optimização das condições experimentais de adsorção do DCF	24
4.10.3.1 Selecção do filtro	24
4.10.3.2 Estudo do efeito do pH do meio na adsorção de DCF	25
4.10.3.3 Estudo do tempo de equilíbrio – Curva Cinética	25
4.10.3.4 Estudo do efeito da concentração de DCF - Isotérmicas de adsorção.....	25

4.10.3.5 Estudo do efeito da massa de carvão	26
4.11 Cálculo da eficiência de remoção e da capacidade de adsorção de DCF	26
5. Resultados e discussão.....	27
5.1 Resíduos de biomassa	27
5.1.1 Determinação do conteúdo mineral dos resíduos de biomassa	27
5.1.2 Análise aproximada e elementar.....	28
5.1.3 Análise termogravimétrica.....	28
5.2 Carbonização / activação dos resíduos de biomassa	29
5.2.1 Caracterização textural dos carvões – isotérmicas de adsorção de azoto	30
5.2.2 Microscopia electrónica de varrimento (MEV)	31
5.2.3 Determinação do pH no ponto de carga zero (pHpzc)	32
5.2.4 Análise elementar	32
5.3 Estudo da adsorção em fase líquida de DCF sódico com os carvões CRB e GAC 1240	33
5.3.1 Recta de calibração do DCF.....	33
5.3.2 Selecção do filtro.....	33
5.3.3 Estudo do efeito do pH do meio na adsorção de DCF	33
5.3.4 Estudo do efeito do tempo de equilíbrio (Curva Cinética)	35
6. Conclusões.....	41
7. Perspectivas de trabalho futuro.....	43
Bibliografia	45
Anexos.....	49
Anexo 1 – Gráfico de varrimento do UV/VIS obtido no espectrofotómetro GBC UV/VIS 916	49
Anexo 2 – Abstract CARBON 2015	50

Índice de figuras

Figura 1.1	Esquema ilustrativo das possíveis fontes para a presença de PPCP's em águas residuais (adaptado de [3]).	1
Figura 1.2	Estrutura molecular do Diclofenac sódico [4]	2
Figura 1.3	Classificação de poros (IUPAC-1982) [24]	6
Figura 1.4	Os seis tipos de isotérmicas de adsorção gás-sólido de acordo com a classificação IUPAC (adaptado de [28])	9
Figura 1.5	Tipos de histerese [30]	10
Figura 4.1	Resíduos de biomassa secos	19
Figura 4.2	Biomassa moída	22
Figura 5.1	Curva termogravimétrica (TGA) e a derivada correspondente (DTG) dos resíduos de biomassa	29
Figura 5.2	Carvão derivado do resíduo de batata	30
Figura 5.3	Isotérmica de adsorção de azoto do carvão GAC 1240 e CRB	30
Figura 5.4	Microscopia electrónica de varrimento dos carvões CRB e GAC 1240	31
Figura 5.5	pH_{pzc} do GAC e do CRB	32
Figura 5.6	Recta de calibração para a quantificação de DCF nos ensaios de adsorção	33
Figura 5.7	Variância da capacidade de adsorção a diferentes pH's	34
Figura 5.8	Variância da percentagem de remoção a diferentes pH's	34
Figura 5.9	Variação da capacidade de adsorção ao longo do tempo	35
Figura 5.10	Variação da percentagem de remoção ao longo do tempo	35
Figura 5.11	Modelo cinético de pseudo 1ª ordem não linear - GAC	37
Figura 5.12	Modelo cinético de pseudo 2ª ordem linear do CRB	37
Figura 5.13	Isotérmica de adsorção de DCF para o GAC com o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir	38
Figura 5.14	Isotérmica de adsorção de DCF para o CRB com o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir	38
Figura 5.15	Variação da capacidade de adsorção a diferentes massas de carvão	39
Figura 5.16	Variação da percentagem de remoção a diferentes massas de carvão	39

Índice de tabelas

Tabela 1.1	Consumo per capita em (mg/cap/ano) de PPCP's [6]	3
Tabela 1.2	Concentrações médias de Diclofenac detectadas em diversos tipos de águas Adaptado de [7]	3
Tabela 4.1	Características gerais do carvão granular activado GAC 1240	19
Tabela 4.2	Propriedades do Diclofenac [4]	20
Tabela 5.1	Conteúdo mineral dos resíduos de biomassa	27
Tabela 5.2	Análise aproximada e elementar dos resíduos de biomassa	28
Tabela 5.3	Parâmetros texturais obtidos a partir das isotérmicas de adsorção de azoto	31
Tabela 5.4	Análise elementar dos dois carvões activados (CRB e GAC 1240)	32
Tabela 5.5	Coeficientes de correlação dos ajustes à equação cinética de pseudo 1ª ordem e pseudo 2ª ordem para a adsorção nos carvões activados estudados	36
Tabela 5.6	Parâmetros cinéticos obtidos com os modelos não-lineares de pseudo 1ª ordem e de pseudo 2ª ordem para o GAC e CRB, respectivamente	37
Tabela 5.7	Coeficientes de correlação dos ajustes lineares e não-lineares às isotérmicas de adsorção com os modelos de Langmuir e Freundlich	38
Tabela 5.8	Parâmetros cinéticos obtidos com o ajuste ao modelo não-linear de Langmuir	38

Lista de abreviaturas

CRB	Carvão de Resíduo de Biomassa
DCF	Diclofenac
DTG	Curva derivada termogravimétrica
EAA	Espectrofotometria de absorção atômica
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
EUA	Estados Unidos da América
GAC	Carvão Activado Granulado
IUPAC	Internacional Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscópio Electrónico de Varrimento
NSAID	Fármaco anti-inflamatório não-esteróide
PPCP	Produtos farmacêuticos e de Higiene Pessoal
PZC	Ponto de carga zero
TGA	Análise termogravimétrica

Lista de símbolos

C_0	Concentração inicial de soluto
C_e	Concentração de equilíbrio na solução
C_t	Concentração de soluto no tempo t
H	Velocidade de adsorção inicial obtida pela equação cinética de pseudo 2ª ordem
k_{p1}	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
K_{p2}	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
m	Massa do composto
pH_{pzc}	pH no ponto de carga zero
q_e	Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente
q_t	Quantidade de soluto adsorvido no tempo t por massa de adsorvente
t	Tempo
T	Temperatura
V	Volume da solução de adsorvível
W	Massa de carvão seco
ΔH	Variação da entalpia

1 Introdução

1.1 A problemática dos fármacos no ambiente

A presença de compostos farmacêuticos e de higiene e cuidado pessoal (PPCP's) em águas residuais, está relacionada com o facto de muitas vezes as pessoas eliminarem os mesmos pelo sistema sanitário, além de que estes quando são tomados pelo ser humano e outros animais podem não ser completamente metabolizados (aproximadamente 30-90% dos compostos farmacêuticos tomados são excretados por não terem sido metabolizados) [1], pelo que através da urina e/ou outras excreções é possível terem como destino final as águas residuais [2]. Esta situação é consequência dos compostos conseguirem passar pelos sistemas de tratamento de águas residuais quase sem sofrerem degradação/eliminação.

A existência de compostos farmacêuticos em águas residuais é um problema de saúde pública, razão pela qual se torna necessário remover estes compostos, é o facto de os mesmos interferirem com os organismos vivos neste *habitat*, pois alteram algumas das características que estas águas apresentam.

A Figura 1.1 apresenta um esquema ilustrativo onde se podem observar algumas das possíveis fontes para a presença de PPCP's em águas residuais [3].

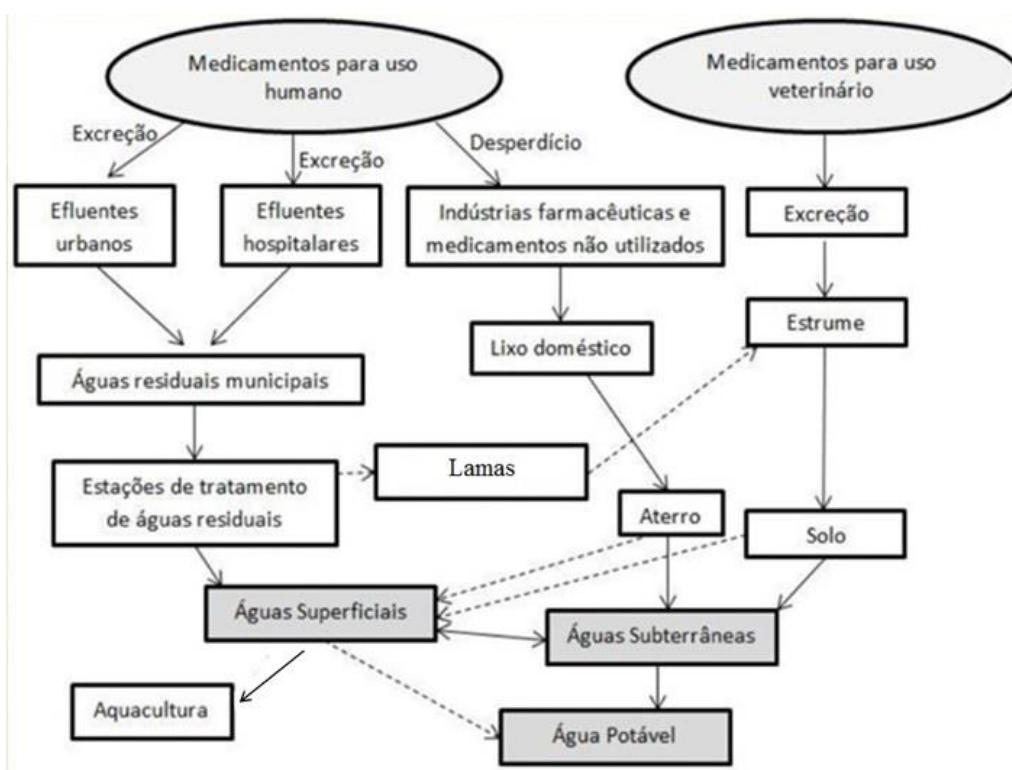


Figura 1.1 – Esquema ilustrativo das possíveis fontes para a presença de PPCP's em águas residuais (adaptado de [3])

Tal como se pode observar pela Figura 1.1, e como referido anteriormente, os medicamentos tomados pelos seres humanos tendem a ser excretados numa percentagem elevada. Como consequência, o caminho que estes medicamentos acabam por tomar são os efluentes urbanos ou efluentes hospitalares que vão originar as águas residuais urbanas. Estas águas são posteriormente tratadas em estações de tratamento de águas residuais antes de entrarem em contacto com as águas superficiais.

Para além da excreção, alguns medicamentos são desperdiçados e, quando não utilizados, são entregues em farmácias. Por norma, o sistema de gestão de resíduos farmacêuticos é responsável pelos mesmos, mas quando os medicamentos não utilizados são directamente colocados no lixo doméstico acabam por não sofrerem qualquer tipo de tratamento e vão directamente para os aterros, o que pode conduzir a uma consequente contaminação das águas subterrâneas.

1.2 Diclofenac

A contaminação das águas residuais por parte de compostos potencialmente perigosos, denominados genericamente por contaminantes emergentes, é uma preocupação crescente dos países que fazem parte da União Europeia. Dentro do grupo de contaminantes emergentes existem os PPCP's e no caso da presente dissertação, irá dar-se maior relevância a um composto farmacêutico que está inserido nesse sub-grupo: o Diclofenac (DCF), cuja estrutura molecular está representada na Figura 1.2. Este, também designado por ácido (2-(2-(2,6-diclorofenilamino)fenil)acético), é um medicamento anti-inflamatório não-esteróide que também possui a designação de NSAID (acrónimo em inglês de *non-steroidal anti-inflammatory drug*). É administrado por via oral ou tópica em forma de gel, como por exemplo a marca comercial *Voltaren gel* [4].

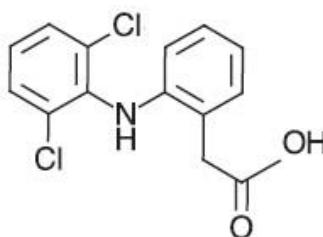


Figura 1.2 – Estrutura molecular do Diclofenac sódico [4]

Sob o ponto de vista da regulação ambiental na União Europeia, os compostos farmacêuticos são considerados um dos grupos de compostos potencialmente perigosos. A proposta de inclusão destas substâncias foi efectuada durante a revisão da Directiva-Quadro da Água (2000/60/EC) e, sublinhe-se, considerou o DCF, a par de duas hormonas de estrogénio (17-beta-estradiol e 17-alfa-etinilestradiol) como substâncias prioritárias no domínio da política das águas. Na Directiva 2013/39/EU, o DCF e as hormonas estão incluídos na lista de substâncias prioritárias a vigiar [5].

A Directiva referida anteriormente do Parlamento Europeu e do Conselho refere que o Diclofenac (CAS 15307-79-6) está incluído na primeira lista de vigilância, com a finalidade de recolher dados de monitorização para facilitar a determinação das medidas adequadas para fazer face ao risco que essas substâncias constituem [4]. Esta é uma das razões pela qual se escolheu o DCF para ser alvo de estudo nesta dissertação. Além disso, existe um consumo *per capita* elevado deste fármaco, tal como se pode observar na Tabela 1.1. Em destaque está o composto farmacêutico estudado no presente trabalho.

Tabela 1.1 – Consumo *per capita*, em mg/cap/ano, de PPCP's [6]

PPCP	Áustria (1997)	Austrália (1998)	França (1998)	Finlândia (1999)	Polónia (2000)	Suíça (2000)	Alemanha (2001)	Espanha (2003)	Suécia (2005)
Carbamazepina	791.8	506.3	601.7	1019.2	1071.5	556.8	946.6	463.0	820.2
Diazepam	15.6	371.7	6.8	38.5	12.9	5.5	5.3	20.8	19.8
Citalopram	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	37.0	n.d.
Oxazepam	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.6	n.d.
Fluoxetina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	97.2	n.d.
Ibuprofeno	837.0	720.6	2841.0	11610.0	1517.5	2152.6	1553.4	6391.2	7864.3
Naproxeno	n.d.	1159.9	646.2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	986.1	n.d.
Diclofenac	767.9	222.8	254.7	153.8	540.9	532.5	594.7	747.7	375.9
Bezafibrato	559.3	n.d.	589.7	115.4	21.4	215.6	315.5	92.6	66.7
Iopromida	673.3	n.d.	1254.7	n.d.	261.7	1506.8	1577.7	463.0	n.d.
Sulfamethoxazole	120.4	n.d.	382.9	n.d.	828.7	352.3	571.4	294.0	160.4
Roxithromycina	47.5	190.1	159.0	76.9	53.0	20.4	75.2	9.3	1.6
Eritromicina	n.d.	556.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	187.5	n.d.
Trimetoprim	n.d.	136.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	85.6	n.d.
Metoprolol	n.d.	313.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	631.1	53.2	n.d.
Sotalol	n.d.	106.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16.2	n.d.
Etinilestradiol	0.50	n.d.	n.d.	0.02	0.21	0.55	0.58	0.30	0.11

n.d. – Não determinado

Observando a Tabela 1.1, a informação que se destaca é que o DCF foi dos fármacos mais consumidos na Áustria em 1997, na Finlândia em 1999, em Espanha em 2003 e na Suécia em 2005. Na Polónia e na Suíça, no ano de 2000, o consumo de DCF foi o quarto maior a nível dos fármacos apresentados na Tabela 1.1.

Na Tabela 1.2 são apresentadas as concentrações médias de Diclofenac detectadas em diversos tipos de águas em alguns países [7].

Tabela 1.2 – Concentrações médias de Diclofenac detectadas em diversos tipos de águas.
Adaptado de [7]

Substância	Classe da substância	Localização	Afluente (µg/L)	Efluente (µg/L)	Remoção (%)
Diclofenac	Anti-inflamatório e analgésico	Grécia, Coreia, Suíça, Suécia, Reino Unido	1.57-56.9	n.d.-0.03	98.7-100
			<0.001-94.2	<0.001-0.69	<0-81.4

n.d.-Não determinado

1.3 Sistemas de tratamento de águas – a adsorção por carvões activados

Apesar das estações de tratamento de águas residuais (ETAR's) terem evoluído no sentido de serem mais eficientes na remoção dos poluentes, alguns micropoluentes, como os compostos farmacêuticos, apresentam ainda uma resistência significativa aos tratamentos implementados nesses equipamentos, acabando por ser introduzidos no ambiente aquático [8].

O tratamento das águas residuais envolve custos elevados, sendo essencial o desenvolvimento de tecnologias inovadoras com uma relação custo-eficácia equilibrada.

Actualmente, os tratamentos terciários usados nas ETAR's para a remoção destes micropoluentes podem envolver processos de precipitação química, coagulação-floculação, processos avançados de oxidação e ozonização, troca iónica, filtração por membranas e adsorção em carvão activado. Alguns destes processos apresentam a desvantagem de gerar produtos secundários (lamas, subprodutos da oxidação) para os quais é necessário um tratamento subsequente [9].

Os processos de adsorção apresentam várias vantagens em relação aos restantes: simplicidade, aplicabilidade a concentrações baixas, possibilidade de regeneração e reutilização dos adsorventes. Comercialmente, o produto mais utilizado em processos de adsorção é o carvão activado, normalmente derivado do processamento térmico de carvão mineral, madeira ou casca de coco e subsequente activação física ou química para a produção de carvões de elevada área superficial e porosidade.

Nos últimos anos, a tecnologia de adsorção tem vindo a ganhar importância e destaque, devido à possibilidade de se usarem materiais de baixo custo e ambientalmente sustentáveis para a produção de adsorventes com eficácia comparável ou superior aos carvões activados utilizados comercialmente [10].

De entre os adsorventes alternativos que têm emergido destacam-se os biocarvões (carvões derivados de biomassa), que são produtos provenientes da degradação térmica, sob atmosfera inerte ou isenta em oxigénio, de biomassa ou resíduos de biomassa [11].

1.4 Carvões activados derivados de biomassa e adsorção de fármacos

Os biocarvões têm atraído a atenção da comunidade científica por causa das suas promissoras aplicabilidades em diferentes áreas [12]. O facto destes materiais carbonosos poderem ser obtidos a partir de resíduos de biomassa representa uma grande vantagem, quer a nível ambiental, quer a nível económico. Todos os dias são geradas grandes quantidades de resíduos de biomassa de actividades da fileira florestal e agro-alimentar para os quais ainda não estão definidas práticas de gestão adequadas.

Em relação à temática desta dissertação, a adsorção de fármacos, existem já bastantes estudos em que se recorre a biocarvões para a adsorção de fármacos de diferentes classes terapêuticas, Naproxeno e Cetoprofeno que são dois *NSAIDs* [13]. Outro exemplo é o uso do carvão obtido da casca de arroz para a adsorção de Tetraciclina (que é um composto que se encontra inserido no grupo PPCP's) [14] [15] [16].

1.5 Carvão derivado de resíduos de batata

No presente trabalho foram utilizados resíduos de processamento de batata como matéria-prima (biomassa) para a produção de biocarvão activado.

Sabe-se que a cultura de batata representa a quarta maior plantação no Mundo [17]. A produção anual mundial de batata é superior a 350 milhões de toneladas, das quais aproximadamente 55 milhões de toneladas são produzidas por países da União Europeia (FAO, estatísticas de 2012) [18]. A produção de produtos derivados de batata gera cerca de 6-10% de resíduos de casca de batata [13], que normalmente são encaminhados para alimentação animal (caso não se encontrem contaminadas), compostagem ou incineração [19].

A produção de carvões activados a partir deste tipo de resíduos de biomassa permite simultaneamente a valorização destes resíduos em produtos de valor acrescentado e a gestão sustentável do seu destino.

Existem muito poucos estudos relacionados com a produção de carvões activados a partir de resíduos de casca de batata: Moreno-Piraján e Giraldo [20] [21] utilizaram a casca de batata para a produção de carvões por activação química com cloreto de zinco (ZnCl_2) e aplicaram os respectivos carvões na adsorção do metal cobre (Cu) e de compostos fenólicos; Zhang *et al.* [22] utilizaram o mesmo agente activante na produção de carvão activado derivado de casca de batata e aplicaram-no na adsorção do corante azul de metileno. O único estudo existente sobre a adsorção de fármacos com carvão derivado de casca de batata foi publicado por Kyzas e Deliyanni [23], que estudaram a remoção em fase aquosa de dorzolamida (pertencente ao grupo terapêutico dos medicamentos designados por inibidores da anidrase carbónica) e de pramipexol (pertencente ao grupo de fármacos denominados agonistas dopamínicos) [23]. Não há conhecimento de qualquer estudo relativo à remoção do DCF com carvões produzidos a partir de resíduos de batata.

1.6 Adsorção de contaminantes em fase líquida por carvões activados

Os carvões activados são materiais de carbono, sólidos, amorfos, com uma porosidade bastante desenvolvida, ou seja, com um elevado volume de poros. Os carvões activados têm notáveis propriedades atribuídas à sua enorme área superficial interna, entre elas destacam-se a remoção de impurezas dissolvidas em solução e a capacidade de armazenar selectivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros, apresentando, portanto, um excelente poder de clarificação, desodorização e purificação de líquidos ou gases [24].

Teores elevados de oxigénio, azoto e enxofre são indicativos da presença de grupos funcionais na superfície do carvão. Caso a molécula que queremos adsorver tenha afinidade para com esses grupos funcionais, isso é uma vantagem.

A estrutura porosa dos carvões activados, como se pode observar na figura 1.3, apresenta poros interligados com aberturas de diferentes dimensões que, segundo a IUPAC (do acrónimo inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) são classificados em três grandes grupos [19]:

- Microporos (dimensões inferiores a 2 nm);
- Mesoporos (dimensões entre os 2 e os 50 nm);
- Macroporos (dimensões superiores a 50 nm).

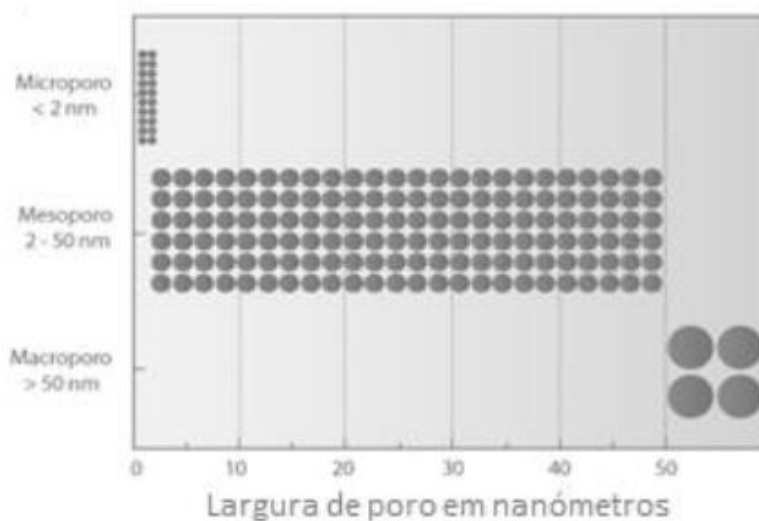


Figura 1.3 - Classificação de poros (IUPAC-1982) [24]

A parte principal da área interna dos carvões activados é constituída por microporos. São estes poros que contribuem em maior escala para a elevada capacidade de adsorção. Este tipo de poro pode ser dividido em dois grupos sendo eles os ultramicroporos (que são poros com dimensões inferiores a 0.7 nm) e os supermicroporos (que são poros com dimensões compreendidas entre 0.7 e 2 nm) [24].

Também conhecidos como poros de transição, os mesoporos permitem que o adsorvato atinja os microporos. Na adsorção gás-sólido, o mecanismo de adsorção observado nos mesoporos é diferente do dos microporos uma vez que, neste caso, o adsorvato condensa por capilaridade. Habitualmente os carvões com maiores volumes de mesoporos apresentam maiores velocidades iniciais de adsorção, visto que a rede de mesoporos funciona como poros de transporte até aos centros activos onde ocorre a adsorção [24]. Por último, os macroporos actuam como poros transportadores, uma vez que, apresentam uma baixa área superficial e o fenómeno de adsorção por condensação capilar observado nos mesoporos já não ocorre. As propriedades finais do carvão activado dependem da matéria-prima usada e do procedimento de activação, uma vez que, uma activação adequada leva a um desenvolvimento da porosidade e remove os átomos de carbono das zonas mais reactivas aumentando o tamanho ou o número de poros.

É possível fazer-se a activação de duas maneiras: activação química ou activação física. Na activação química, a amostra é impregnada com um agente activante durante um tratamento térmico. Contudo, este processo necessita de uma lavagem para remover todo o agente activante em excesso. Na activação física, o carvão desenvolve uma estrutura porosa com uma maior área superficial durante um tratamento térmico sob uma atmosfera gasosa oxidante [25].

1.7 Técnicas de caracterização de carvões

As técnicas de caracterização de carvões podem ser divididas em duas: as químicas e as físicas (também denominadas por texturais).

1.7.1 Análises químicas

De entre as várias análises químicas existentes para a caracterização de carvões, neste trabalho realizou-se a análise elementar, a determinação do pH_{pzc} e do teor de cinzas (matéria mineral).

1.7.1.1 Análise elementar

Os carvões activados são constituídos essencialmente por átomos de carbono mas, na sua superfície podem apresentar heteroátomos ligados quimicamente à mesma. Estes heteroátomos constituem uma pequena percentagem quando comparados com a percentagem de carbono, mas influenciam as características químicas do carvão e o seu comportamento como adsorvente sendo portanto considerados como tendo um papel bastante relevante. A quantidade de heteroátomos presentes na superfície do carvão pode estar relacionada com a matéria-prima do mesmo ou ser consequência da activação.

Por análise elementar, é possível quantificar os seguintes heteroátomos: oxigénio, hidrogénio, azoto e enxofre. A partir destas informações é possível fazer-se uma estimativa dos possíveis grupos funcionais que existem na superfície do carvão.

1.7.1.2 Determinação do pH_{pzc}

Em fase líquida, as propriedades da superfície do carvão são influenciadas pelo valor de pH da solução, uma vez que a superfície do carvão tem um carácter anfotérico, ou seja, na superfície do carvão existem grupos ácidos e básicos [26].

O ponto de carga zero (point of zero charge, PZC, em inglês) representa uma propriedade da superfície e é um factor importante para a adsorção. O valor de pH ao qual a concentração de sítios activos protonados é igual à concentração de sítios activos desprotonados, ou seja, quando a carga superficial do carvão é zero, é designado por ponto de carga zero (pH_{pzc}). Para carvões tipicamente anfotéricos, a superfície está carregada positivamente quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ e apresenta carga negativa quando $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$. Quando o valor do pH é inferior ao valor do pK_a de um composto ácido, a molécula deste fica com carga neutra, caso o valor de pH seja superior ao valor do pK_a , a molécula do mesmo fica com carga negativa.

1.7.1.3 Teor de cinzas

Entende-se por cinzas, o material inorgânico que permanece após a combustão da matéria orgânica a 700-750°C de um dado material. A sua determinação dá uma estimativa do teor de minerais presentes no carvão. A matéria mineral do adsorvente pode influenciar o processo de adsorção de forma negativa, caso esteja a bloquear os poros, mas também de forma positiva, caso actue como centros activos que permitam a interacção com as moléculas a adsorver.

1.7.2 Análise textural

No presente trabalho, a análise textural (ou física) consistiu em microscopia electrónica de varrimento (MEV) e determinação das isotérmicas de adsorção de Azoto (N_2).

1.7.2.1 Microscopia electrónica de varrimento

A microscopia electrónica de varrimento representa um tipo de microscopia electrónica que produz imagens que permitem observar a morfologia das amostras que, neste caso, foram os carvões. Isto acontece porque os electrões, emitidos pelo equipamento, interactivam com os átomos produzindo vários sinais que podem ser detectados e que contêm informação sobre a topografia da superfície dos carvões e a sua composição. Permite obter resoluções superiores a um nanómetro. As imagens obtidas têm uma aparência tridimensional e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma amostra [27].

1.7.2.2 Isotérmicas de adsorção física

A determinação de parâmetros texturais como área específica, volume específico de poros e distribuição de tamanho de poros pode ser feita a partir de isotérmicas de adsorção física de azoto (N_2). Na adsorção azoto-carvão, a isotérmica de adsorção é obtida quando se representa a variação da extensão da adsorção (quantidade adsorvida de azoto) em função da pressão relativa (p/p^0) de azoto, a temperatura constante (p^0 é a pressão de saturação do azoto).

Na Figura 1.4 apresentam-se os seis tipos de isotérmicas de adsorção gás-sólido de acordo com a classificação da IUPAC.

A isotérmica tipo I, isotérmica de Langmuir, é característica de muitos adsorventes sólidos microporosos (larguras de poros abaixo de 2 nm), como é o caso dos carvões activados. A adsorção acontece quimicamente ou fisicamente, estando impedida a adsorção em multicamada, praticamente desde o início, o que justifica o patamar que se estende até à pressão de saturação. Estas isotérmicas são concavas em relação ao eixo das abcissas e os declives da parte inicial da isotérmica ($p/p^0 < 0.05$) são indicativos das dimensões da microporosidade. Com efeito, quanto mais rectangular for a curva, mais estreitos são os microporos. O valor limite de quantidade adsorvida depende essencialmente do volume dos microporos acessíveis, correspondendo ao completo preenchimento desse volume.

Os tipos II e III são característicos de materiais não porosos onde a interação superfície -adsorvato é forte (tipo II) ou fraca (tipo III). No tipo II a isotérmica traduz um mecanismo de adsorção em multicamada, sem restrições. O ponto B, assinalado no início da região quase linear, é normalmente considerado indicativo do preenchimento da primeira camada e do início de formação da multicamada.

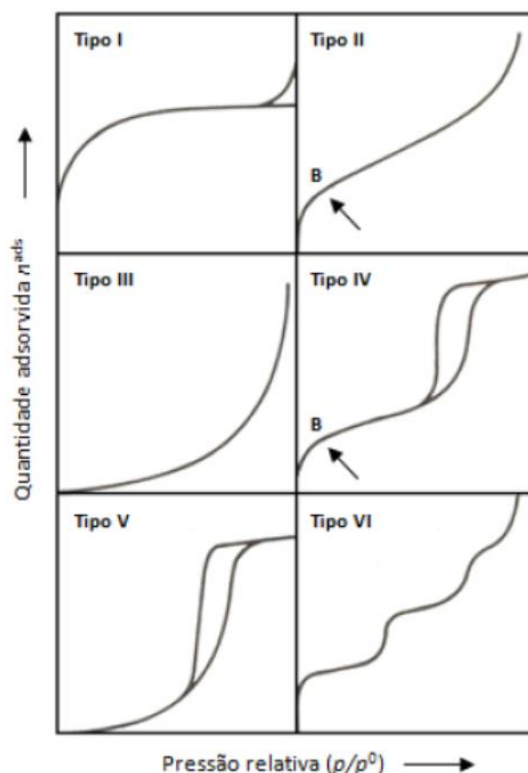


Figura 1.4 – Os seis tipos de isotérmicas de adsorção gás-sólido de acordo com a classificação IUPAC (adaptado de [28]).

No tipo III a isotérmica já não apresenta o ponto B, porque a adsorção das moléculas, em camadas superiores, se inicia antes da primeira camada estar completamente preenchida. Tal acontece devido ao processo cooperativo de adsorção, isto é, cada molécula já adsorvida ajuda na adsorção das próximas moléculas devido às interações entre elas.

Os tipos IV e V ocorrem respectivamente para interações superfície-adsorvato forte e fraca, quando o material é mesoporoso (larguras de poros de 2 a 50 nm) e ocorre condensação capilar. Estas isotérmicas podem apresentar um ciclo de histerese, quando o mecanismo de preenchimento dos mesoporos, por condensação capilar, difere do mecanismo de dessorção dos mesmos.

O tipo VI ocorre para alguns materiais com forças superfície-adsorvato relativamente fortes, normalmente quando a temperatura está perto do ponto de fusão do adsorvente, esta isotérmica corresponde a um mecanismo de adsorção de multicamada, em escada. Observa-se em sólidos não porosos, com superfícies muito uniformes. Cada camada é adsorvida numa gama de pressões específica, e graficamente cada patamar observado resulta do preenchimento de uma destas

camadas. O processo de adsorção diz-se cooperativo, porque a adsorção em cada camada contribui para a adsorção das camadas seguintes através de interações laterais das moléculas [28] [29]. Segundo a classificação da IUPAC, podem identificar-se 4 tipos principais de histerese, a que correspondem diferentes estruturas de poros, como indicado na Figura 1.5 [30].

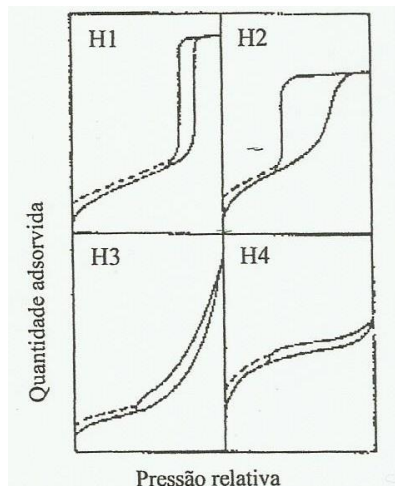


Figura 1.5 – Tipos de histerese [30]

Assim, para cada uma das quatro diferentes estruturas de poros teremos:

- A histerese de tipo H1 caracteriza-se por ter dois ramos da isotérmica quase paralelos. Normalmente está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. O modelo geométrico conveniente para os mesoporos é o de cilindros abertos nas duas extremidades, e considerando em aproximação que os valores de r_k para um dado poro são iguais na condensação e na evaporação, podemos concluir que $(p/p_0)^2_{\text{condensação}} \approx (p/p_0)^2_{\text{evaporação}}$, com $p/p_0 < 1$. Assim, os dois ramos da isotérmica são praticamente paralelos. Além disso, serão tanto mais verticais quanto mais estreita for a distribuição de tamanhos dos mesoporos.
- A histerese de tipo H2 caracteriza-se por só o ramo de dessorção ser praticamente vertical. Associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com um gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro). Neste tipo de poros, a pressão a que ocorre a condensação é governada por r_w , enquanto que a pressão a que há evaporação depende de r_n , a que corresponde uma distribuição de tamanhos muito mais apertada.
- A histerese de tipo H3 caracteriza-se por dois ramos da isotérmica serem assintóticos relativamente à vertical $p/p_0 = 1$. Está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.
- A histerese de tipo H4 caracteriza-se por ter dois ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos para uma extensa gama de valores da abcissa. Este tipo está também associado a poros estreitos em fenda; o carácter tipo I da isotérmica é indicativo da presença de microporos.

Em muitos sistemas, em particular naqueles que apresentam microporos, observa-se com frequência a histerese até baixas pressões (indicado a tracejado na Figura 1.5). Este fenómeno está associado à expansão de estruturas porosas pouco rígidas, à adsorção irreversível de moléculas de tamanho próximo da largura dos poros ou a uma adsorção química irreversível.

1.8 Adsorção em fase líquida

No caso da interface líquido-sólido, o processo de adsorção ocorre com o enriquecimento do soluto na superfície do sólido, com a consequente diminuição da sua concentração em solução. À medida que o soluto é adsorvido pelo sólido, a velocidade de adsorção diminui, até que se atinge um equilíbrio. Este equilíbrio é dinâmico e é característico de cada sistema adsorvente/solução. Vários factores afectam a adsorção, tais como a estrutura molecular, o tamanho da partícula do material adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio, a força iónica, o tempo de contacto e a temperatura à qual ocorre adsorção. A representação da quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q_e) em função da concentração de soluto em equilíbrio (C_e), quando realizada a temperatura constante, denomina-se por isotérmica de adsorção de equilíbrio em fase líquida.

1.8.1 Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção em fase líquida são normalmente definidas para se determinar a capacidade dos carvões activados em adsorverem uma molécula em particular. Constituem a primeira informação experimental, a qual é usada geralmente como uma ferramenta para diferenciar carvões activados e, sendo assim, escolher a melhor opção para uma determinada aplicação. A forma da isotérmica é a primeira informação experimental para diagnosticar a natureza de um fenómeno específico de adsorção, sendo importante classificar os tipos de isotérmicas de acordo com o mecanismo de adsorção. Existem muitos tipos de isotérmicas de adsorção em fase líquida mas, no caso da presente dissertação, aplicaram-se os dois modelos mais comuns: o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich. [32]

1.8.1.1 Isotérmica de Langmuir

Pode-se estimar a capacidade de adsorção em carvões e o tipo de interações adsorvato-adsorvente através da aplicação do modelo de Langmuir. A atracção entre o adsorvato e a superfície do adsorvente baseia-se principalmente em forças electrostáticas ou de Van Der Waals [31]. O modelo de Langmuir tem por base os seguintes princípios:

- A adsorção ocorre em lugares específicos da superfície do adsorvente.
- Cada molécula ocupa um centro activo impedindo a adsorção de outra molécula neste centro e sem que existam interações entre as moléculas adsorvidas em locais adjacentes.
- A energia de adsorção é igual para todos os centros de adsorção.

A equação que expressa o modelo de Langmuir é a seguinte [32]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

K_L é a constante de Langmuir (L/mg)

q_m é a capacidade de adsorção na monocamada por massa de adsorvente (mg/g)

C_e é a concentração de equilíbrio na solução (mg/L)

q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente (mg/g)

A constante de Langmuir, K_L , está relacionada com a variação da energia livre do processo de adsorção ($K_L \propto e^{-\Delta H/RT}$) [33] e pode ser entendida como uma medida da afinidade entre o adsorvato e o adsorvente.

As constantes K_L e q_m podem ser determinadas a partir da linearização da expressão matemática da equação de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Equação 2}$$

Representando $\frac{C_e}{q_e}$ em função de C_e obtém-se uma linha recta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores dos parâmetros K_L e q_m , respectivamente.

1.8.1.2 Isotérmica de Freundlich

O modelo da isotérmica de Freundlich foi proposto para superfícies heterogéneas e é empírico [34]. É traduzido por uma equação exponencial (equação 3) que assume que com o aumento da concentração do adsorvato em solução, aumenta também a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente.

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n_F} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

K_F é o coeficiente de adsorção relacionado com a capacidade de adsorvente (L/mg)

q_e é a quantidade de soluto adsorvido de adsorção por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g)

C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na solução (mg/L)

n_F é a constante de equilíbrio de adsorção

Linearizando a equação anterior, obtém-se a equação 4 [35]:

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_e) \quad \text{Equação 4}$$

Representando $\ln(q_e)$ em função de $\ln(C_e)$ obtém-se uma linha recta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores dos parâmetros n_F e K_F , respectivamente.

1.8.2 Cinéticas de adsorção

As cinéticas de adsorção fornecem informações sobre o mecanismo de adsorção e, consequentemente, é possível avaliar a eficácia do procedimento.

O mecanismo de adsorção para adsorventes sólidos pode ser dividido nas seguintes três fases: transferência de massa, difusão intrapartícula e adsorção.

- ✓ A transferência de massa consiste na transferência do soluto presente na solução até ao filme na interface sólido-líquido que engloba o adsorvente;
- ✓ A difusão intrapartícula consiste na difusão do soluto pelos poros do adsorvente;
- ✓ A adsorção é a ligação do soluto aos sítios activos do adsorvente, onde as moléculas são adsorvidas pela superfície de poros do adsorvente [36].

Das fases referidas anteriormente, a adsorção é a mais rápida. Assumindo-se que o equilíbrio é atingido instantaneamente. Considera-se que a quantidade de soluto adsorvido sobre a superfície do poro está em equilíbrio com a concentração de soluto em solução, sendo o transporte externo e/ou a difusão intrapartícula, os factores limitantes e, consequentemente, os maiores responsáveis pela velocidade global do processo de adsorção [28].

A cinética de adsorção descreve a velocidade de adsorção do soluto no adsorvente cujo tipo permite prever a velocidade a que cada poluente é removido da solução. O conhecimento da velocidade do processo de adsorção é fundamental para planificar os tratamentos por adsorção. As cinéticas de adsorção estudadas na presente dissertação são descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

1.8.2.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação cinética de pseudo-primeira ordem (equação 5) considera que a força motriz é a diferença entre a concentração do soluto adsorvido no equilíbrio (q_e) e a concentração do soluto adsorvido num determinado tempo (q_t). A velocidade de adsorção tem a expressão seguinte [37]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_e - q_t) \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

k_{p1} é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (1/min-);

q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g) no equilíbrio;

q_t é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g) no tempo t .

Ao integrar a equação anterior para as condições limite $q_t=0$ quando $t=0$ e $q_t=q_e$ quando $t=t$ e rearranjando-a de forma linearizada, obtém-se a equação 6 [37]:

$$\ln q_e - \ln(q_e - q_t) = k_{p2} t \Leftrightarrow \ln q_e = k_{p1} t + \ln(q_e - q_t) \Leftrightarrow$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \text{Equação 6}$$

Assim, representando $\ln(q_e - q_t)$ em função de t , obtém-se uma linha recta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{p1} , e a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, q_e .

1.8.2.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

A equação 7 representa a equação de pseudo-segunda ordem [37]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

k_{p2} é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg/h);

q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g) no equilíbrio

q_t é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g) no tempo t

Ao integrar-se a equação anterior, para as condições limite $q_t=0$ quando $t=0$ e $q_t=q_e$ e rearranjando-a de forma linear, obtém-se a equação 8 [37]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2} q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad \text{Equação 8}$$

Representando t/q_t em função de t , obtém-se uma linha recta cujo declive e ordenada na origem são utilizados para determinar os valores da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, k_{p2} , e a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, q_e .

O produto $k_{p2} q_e^2$ representa a velocidade de adsorção inicial.

2. Objectivos

O objectivo geral desta dissertação é o de se avaliar a aplicabilidade de um biocarvão activado obtido a partir de resíduos do processamento de batata na remoção de Diclofenac, um anti-inflamatório e analgésico amplamente consumido a nível mundial. O desempenho do biocarvão obtido neste trabalho será comparado com o desempenho de um carvão activado comercial (CAC) ou Granular Activated Carbon (GAC).

Os objectivos específicos da presente dissertação são:

- a) Carbonização e activação dos resíduos de biomassa com carbonato de potássio no sentido de se produzir um carvão activado com boas características adsorventes para o DCF;
- b) Caracterização física e química do biocarvão obtido;
- c) Estudo da influência dos parâmetros experimentais que optimizam a adsorção de DCF com o biocarvão produzido e com o carvão activado comercial:
 - i. efeito do pH,
 - ii. tempo de contacto entre adsorvente-adsorbato,
 - iii. concentração inicial de DCF,
 - iv. dose de carvão;
- d) Estudo das isotérmicas e cinéticas de adsorção do biocarvão e GAC.

3. Inovação e originalidade do trabalho

O carácter inovador deste trabalho assenta no facto de se usar resíduos de biomassa de baixa valorização e convertê-los em produtos de elevado valor acrescentado, nomeadamente, carvões activados. A inovação de se poderem substituir carvões activados ou outros adsorventes tradicionais de custo mais elevado que são hoje utilizados em diversos processos de descontaminação e purificação de águas, por carvões de eficiência comparável ou superior derivados de resíduos/subprodutos de baixo valor, representa uma clara vantagem na melhoria e sustentabilidade económica e ambiental de processos já existentes ou que possam vir a ser implementados no futuro. O facto de podermos usar resíduos de baixo valor como matéria-prima representa uma clara vantagem competitiva em relação às empresas que hoje comercializam os tradicionais adsorventes provenientes de matérias-primas mais caras e menos sustentáveis, como por exemplo o carvão mineral e a madeira.

A originalidade do trabalho reside também no facto de se usar como precursor do carvão activado resíduos de biomassa ainda pouco estudados nesta aplicação. Em particular, não há conhecimento de qualquer estudo relativo à remoção do DCF com carvões produzidos a partir de resíduos de batata.

4. Materiais e Métodos

4.1 Resíduos de biomassa

Os resíduos de biomassa utilizados neste trabalho consistiam em resíduos de processamento de batata, maioritariamente casca, provenientes da empresa Matutano-Pepsico. Os resíduos foram obtidos através de uma campanha de recolha na fábrica da Matutano, no Carregado. Os resíduos encontravam-se em contentores a céu aberto, ou seja, sujeitos às condições climáticas. Consequentemente, apresentavam um teor elevado em humidade na ordem dos 80 %. De forma a diminuir esse teor, procedeu-se a uma secagem que consistiu em colocar a biomassa na estufa a 60 °C, durante 48 horas, até que o seu teor de humidade fosse reduzido para cerca de 8 %.

Na Figura 4.1 é possível ver a biomassa já seca e respectiva granulometria, sem trituração:



Figura 4.1- Resíduos de biomassa secos

4.2 Norit Granular Activated Carbon 1240

O carvão comercial utilizado no presente trabalho foi o Granular Activated Carbon (GAC) 1240 da Norit. É um carvão activado granular que foi desenvolvido especialmente para a purificação de água potável.

Algumas características gerais do GAC 1240 são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características gerais do carvão granular activado GAC 1240

Área total de superfície (B.E.T)	1175 m ² /g
Densidade aparente	480 kg/m ³
pH	Alcalino
Tamanho efectivo (D ₁₀)	0.6 - 0.7 mm
Tamanho de partícula > 12 mesh	1.70 mm , máximo 5 % da massa
Tamanho de partícula < 40 mesh	0.425mm, máximo 4 % da massa

Para efeitos de comparação com o carvão que se produziu em laboratório foi usada uma forma granular do carvão da Norit, visto que é a forma mais utilizada à escala real no tratamento de efluentes.

4.3 Diclofenac sódico

O Diclofenac utilizado neste estudo encontrava-se na forma sódica. Algumas das propriedades deste composto farmacêutico encontram-se na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Propriedades do Diclofenac [4]

Fórmula química	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NO ₂ Na
Massa molar	318.13 g/mol
Nome IUPAC	2-[(2,6-diclorofenil)amino]-benzenoacetato de sódio
Número CAS	15307-79-6 (sal sódico)
pKa	4.15
Solubilidade (em água)	50 mg/L

O DCF usado foi adquirido à empresa “Cayman Chemical” e apresentava uma pureza superior a 99%.

4.4 Caracterização dos resíduos de biomassa

4.4.1 Determinação do conteúdo mineral

Os teores em metais dos resíduos de biomassa foram determinados pela técnica de digestão ácida seguida de espectrofotometria de absorção atómica (EAA) segundo a norma EN 15290:2011 [38]. A digestão ácida foi realizada num forno micro-ondas da marca Milestone, modelo Ethos 1600, em vasos de Teflon fechados com: 3 mL de Peróxido de Hidrogénio (H₂O₂) + 8 mL ácido nítrico (HNO₃) a 65 % + 2 mL ácido fluorídrico (HF) a 40 % seguida de neutralização com 20 ml de ácido bórico (H₃BO₃, 4 % m/m). Os digeridos foram depois analisados por EAA e quantificados os seguintes metais: Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Crómio (Cr), Níquel (Ni), Molibdénio (Mo), Bário (Ba), Mercúrio (Hg), Arsénio (As), Antimónio (Sb), Selénio (Se), Titânio (Ti), Silício (Si), Potássio (K), Ferro (Fe), Sódio (Na), Cálcio (Ca), Alumínio (Al) e Magnésio (Mg).

4.4.2 Análise aproximada

Na análise aproximada foram determinados os seguintes parâmetros: teor de humidade, teor de voláteis, cinzas e carbono fixo.

4.4.2.1 Teor de humidade

O teor de humidade foi determinado pelo método gravimétrico, em estufa, a uma temperatura de 105 °C durante duas horas, segundo a Norma Europeia EN 14774-1:2009.

4.4.2.2 Teor de voláteis

A determinação do teor de voláteis foi feita de acordo com a Norma Europeia EN 15148:2009 [39]. Esta análise consiste em determinar a perda de massa da amostra seca, quando sujeita a uma temperatura de 900 °C, em mufla, durante 7 minutos, em cadinhos fechados.

4.4.2.3 Cinzas

O teor de cinzas foi determinado em mufla, por método gravimétrico, tendo a amostra sido sujeita a uma rampa de aquecimento de duas horas até à temperatura de 550°C, permanecendo a esta temperatura durante mais duas horas, segundo a Norma Europeia EN 14775:2009.

4.4.2.4 Carbono Fixo

O cálculo do parâmetro carbono fixo é obtido pela diferença:

Carbono fixo = 100 – Humidade – Voláteis – Cinzas.

4.5 Análise elementar

A análise elementar foi efectuada num Analisador Elementar, da marca Thermo Finnigan - CE Instruments, Itália, modelo Flash EA 1112 CHNS series, que opera na base da combustão dinâmica da amostra. O oxigénio é obtido por diferença, uma vez que o equipamento não analisa directamente este composto, ou seja, para se obter o valor do teor deste composto é necessário subtrair de 100% o valor do teor de Azoto, Carbono, Enxofre, Hidrogénio e cinzas.

4.6 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada numa balança termogravimétrica da marca Perkin-Elmer, modelo Pyris, em atmosfera de azoto com um fluxo de 20 mL/min e massa de amostra na ordem das 5 mg. A curva de variação de massa (TGA) foi registada durante o intervalo de temperaturas 30-850°C, com uma velocidade de aquecimento de 10°C por minuto.

A curva derivada termogravimétrica (DTG) que representa a velocidade de perda ou ganho de massa em função da temperatura também foi determinada.

4.7 Carbonização/activação dos resíduos de biomassa

Antes da carbonização procedeu-se à moagem em moinho de lâminas do resíduo de biomassa. O carvão activado derivado dos resíduos de biomassa utilizado neste trabalho foi obtido por activação química com carbonato de potássio (K_2CO_3) através de dois tipos de impregnação: impregnação em solução e a seco. A figura 4.2 apresenta a biomassa após a moagem.



Figura 4.2 – Biomassa moída

4.7.1 Activação química

Na impregnação em solução, os resíduos de biomassa foram impregnados com uma solução saturada de K_2CO_3 , na proporção mássica 1:1, durante uma hora, à temperatura ambiente e sob agitação constante. Após este tempo, a mistura foi seca em estufa, a 90°C, durante 24 horas. Na impregnação a seco, os resíduos de biomassa foram misturados com o K_2CO_3 a seco em almofariz, na proporção mássica 1:1.

4.8 Carbonização e lavagem

Os resíduos de biomassa impregnados foram sujeitos a carbonização em reactor de sílica a 700°C, rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, num forno de configuração vertical sob fluxo de azoto (N_2) de 150 mL.min⁻¹, permanecendo depois uma hora a 700°C.

Após o arrefecimento sob atmosfera de N_2 , a amostra carbonizada foi sujeita a várias lavagens com água desionizada, sob agitação, até se atingir o valor de pH=7 na água de lavagem. Por fim, o carvão lavado foi depois colocado na estufa a aproximadamente 100°C durante a noite. O carvão assim obtido foi designado por CRB (Carvão de Resíduos de Biomassa).

4.9 Caracterização dos carvões

Os carvões GAC 1240 e CRB foram submetidos às seguintes caracterizações: caracterização textural, determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}), análise elementar e determinação do teor de cinzas.

4.9.1 Caracterização textural

4.9.1.1 Isotérmicas de adsorção de azoto - área superficial, volume poroso e distribuição de tamanho de poros.

As propriedades texturais dos carvões como área superficial, volume de poros e distribuição de tamanho de poros, foram determinadas por adsorção de azoto, a 77 K, num equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2010 (software version 4). Antes da análise as amostras foram previamente desgaseificadas, a 150°C, sob vácuo, durante a noite.

4.9.1.2 Microscopia electrónica de varrimento

A análise da estrutura morfológica dos carvões foi feita num Microscópio Electrónico de Varrimento (MEV) analítico, com canhão de electrões por emissão térmica, com detectores de electrões secundários e retrodifundidos, da marca Hitachi, modelo S2400, com aquisição digital de imagem da Bruker, modelo Quantax Esprit 1.9.

4.9.2 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pzc})

A determinação do pH_{pzc} seguiu a seguinte metodologia [40]: 0.1 g de carvão foram colocados em contacto com 20 ml de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 0.1 M. O pH inicial (pH_i) da solução de NaCl foi ajustado para valores entre 2-12 por soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 0.1M e ácido clorídrico (HCl) 0.1M. As misturas foram agitadas durante 24 h, a 150 rpm, e ao fim deste tempo foram filtradas. O pH do filtrado foi medido (pH_f). O pH_{pzc} é obtido representando graficamente ΔpH ($= \text{pH}_f - \text{pH}_i$) vs pH_i , correspondendo à zona de patamar.

4.9.3 Análise elementar

A análise elementar seguiu a metodologia descrita na secção 4.5.

4.9.4 Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas nos carvões seguiu a metodologia indicada em 1.7.1.3 com a diferença de que a temperatura de calcinação foi de 700°C, segundo a Norma ASTM D 1762.

4.10 Estudo da adsorção em fase líquida de DCF sódico com os carvões CRB e GAC 1240

4.10.1 Procedimento geral

Os carvões GAC1240 e CRB foram testados relativamente à sua capacidade de adsorção e remoção de DCF a partir de uma solução aquosa. Para tal, foram efectuados estudos da cinética de adsorção e foram determinadas as isotérmicas de adsorção em fase aquosa.

Foi também testada a influência da variação de alguns parâmetros experimentais, como o pH do meio e a dose de adsorvente, na capacidade de adsorção dos carvões. Foram realizados duplicados em todos os ensaios e brancos de carvão com água.

Os ensaios de adsorção foram realizados em frascos de vidro com soluções sintéticas de DCF, preparadas por diluição em água desionizada. O pH das soluções de DCF preparadas variava entre 4-5. Os ensaios de adsorção decorreram sob agitação, numa mesa de agitação orbital a 150 rpm e temperatura constante de, aproximadamente, 20°C.

Após cada ensaio, as misturas foram filtradas e os filtrados foram recolhidos em frascos de vidro para posterior determinação da concentração de DCF em solução, tendo-se recorrido a espectrofotometria UV-VIS. Seguidamente, para cada ensaio, foram calculadas as capacidades de adsorção e a percentagem de remoção/adsorção de DCF.

4.10.2 Recta de calibração do DCF

4.10.2.1 Determinação do comprimento de onda de absorvância máxima do DCF

O comprimento de onda máximo (λ) para o qual o DCF tem absorvância máxima foi determinado por espectrofotometria UV-VIS (espectrofotómetro GBC UV/VIS 916) fazendo-se um varrimento entre 190 e 800 nm. Foi determinado um comprimento de onda fixo de 276 nm para todos os estudos realizados posteriormente, uma vez que foi nesse comprimento de onda que se observou o valor máximo de absorvância. O gráfico deste varrimento é apresentado no Anexo 1.

Ao comprimento de onda de 276 nm, foi construída a recta de calibração de DCF, fazendo-se variar a concentração entre 0 e 100 mg/L.

4.10.3 Optimização das condições experimentais de adsorção do DCF

4.10.3.1 Selecção do filtro

A selecção do filtro adequado nos ensaios de adsorção (passo de separação do adsorvente do adsorbato) é essencial para se garantir que não há retenção do fármaco no filtro. Como tal, testaram-se os seguintes filtros: celulose (7-9 μm), fibra de vidro (1.2 μm) e membrana de nylon (0.2 μm).

4.10.3.2 Estudo do efeito do pH do meio na adsorção de DCF

Foram realizados ensaios em que se fez variar o pH da solução de DCF entre 4 e 12.

As condições iniciais destes ensaios foram as seguintes:

Massa de carvão = 0.01 g;

Volume da solução DCF = 25 ml;

Concentração inicial de DCF = 50 e 100 mg/L;

Tempo de contacto e agitação = 24 h e 150 rpm;

O pH das soluções de DCF foi ajustado com soluções de NaOH 0.1 M e 1M ou de HCl 0.1M.

4.10.3.3 Estudo do tempo de equilíbrio – Curva Cinética

Para o estudo da cinética de adsorção, fez-se variar o tempo de contacto entre a solução de DCF e os carvões entre 1 min e 48 h. As condições iniciais destes ensaios foram as seguintes:

Massa de carvão = 0.01 g;

Volume da solução DCF = 25 ml;

Concentração inicial de DCF = 50 e 100 mg/L;

pH inicial da solução de DCF = 7.0 para GAC1 240 e sem ajuste para CRB (pH = 4.5), que correspondem aos pH's óptimos para cada carvão.

4.10.3.4 Estudo do efeito da concentração de DCF - Isotérmicas de adsorção

Com o objectivo de se analisar a capacidade de adsorção dos carvões em função da concentração inicial de DCF, foram realizados ensaios em que se fez variar a concentração de DCF entre 10 e 150 mg/L. As condições iniciais destes ensaios foram as seguintes:

Massa de carvão = 0.01 g;

Volume da solução DCF = 25 ml;

Tempo de contacto = 26 h para GAC e 17 h para CRB;

pH inicial da solução de DCF = 7.0 para GAC1 240 e sem ajuste para CRB (pH = 4.5)

4.10.3.5 Estudo do efeito da massa de carvão

Com o objectivo de se analisar a capacidade de adsorção dos carvões em função de diferentes massas de carvão para uma concentração fixa de DCF, foram realizados ensaios em que se fez variar a massa inicial de carvão entre 0.005 e 0.04 g.

As condições iniciais destes ensaios foram as seguintes:

Concentração inicial de DCF = 100 mg/L;

Volume da solução DCF = 25 ml;

Tempo de contacto = 26 h para GAC e 17 h para CRB;

pH inicial da solução de DCF = 7.0 para GAC1 240 e sem ajuste para CRB (pH = 4.5)

4.11 Cálculo da eficiência de remoção e da capacidade de adsorção de DCF

Para cada um dos estudos referidos anteriormente foram calculadas as capacidades de adsorção e de eficiência de remoção de DCF [21].

A equação que permite calcular a eficiência de remoção de DCF é:

$$Re(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

C_0 é a concentração inicial de DCF (mg/L);

C é a concentração de DCF no tempo t (mg/L);

Re a eficiência de remoção em percentagem.

A capacidade de adsorção foi calculada de acordo com a seguinte equação [20]:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

q_t é a quantidade de DCF adsorvido no tempo t (mg/g);

C_0 é a concentração inicial de DCF (mg/L);

C_t é a concentração de DCF no tempo t (mg/L);

V é o volume de solução de DCF (L);

m é a massa do carvão (g).

A variável q_t no equilíbrio é q_e .

5. Resultados e discussão

Neste capítulo irão ser apresentados e discutidos os resultados obtidos com os carvões GAC e CRB.

5.1 Resíduos de biomassa

5.1.1 Determinação do conteúdo mineral dos resíduos de biomassa

A tabela 5.1 apresenta o conteúdo em metais dos resíduos de biomassa utilizados neste trabalho.

Tabela 5.1 – Conteúdo mineral dos resíduos de biomassa

Metais	Concentração (mg/kg bs)
Si	6756 ± 1149
K	4920 ± 115
Ca	3309 ± 228
Mg	1184 ± 29.4
Na	1153 ± 11.9
Al	579 ± 48.3
Fe	296 ± 5.67
Ti	< 204
Ba	< 57.3
Pb	< 35.8
Mo	< 35.1
Ni	< 22.6
Cr	< 17.9
Cu	< 14.7
Cd	< 11.5
Zn	9.53 ± 6.87
Hg	< 0.430
Se	< 0.326
As	< 0.115
Sb	< 0.108

Legenda: bs = base seca

Verifica-se que os metais que estão presentes em maior quantidade nos resíduos de biomassa são o Silício (Si), cuja origem será a contaminação por areia/terra que as batatas têm, Potássio (K), Sódio (Na), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg). Ferro (Fe) e Alumínio (Al) estão presentes em menores quantidades e, de entre os metais pesados, apenas o zinco (Zn) foi detectado. Todos os restantes elementos encontravam-se abaixo do seu limite de quantificação.

5.1.2 Análise aproximada e elementar

A tabela 5.2 apresenta os resultados relativos às análises aproximadas e elementares realizadas aos resíduos de biomassa.

Tabela 5.2 – Análise aproximada e elementar dos resíduos de biomassa

	Resíduos biomassa
Humidade (%m/m)	8.40
Voláteis (%m/m)	83.5
Carbono fixo ^a (%m/m)	2.45
Cinzas (%m/m)	5.65
C (% m/m)	46.4
H (% m/m)	7.58
N (%m/m)	1.50
S (%m/m)	0.00
O ^a (%m/m) ^a	38.9

^a calculado por diferença

Tal como se pode observar na tabela 5.2, os resíduos de batata utilizados neste trabalho apresentam um baixo teor em cinzas, mas um elevado teor em voláteis, sendo o teor de carbono fixo significativamente baixo. Carbono e oxigénio são os elementos presentes em maiores teores, tal como seria de esperar de uma biomassa essencialmente constituída por amido e outros polissacáridos, celulose e hemicelulose. Estes valores são semelhantes aos obtidos por Liang *et al.* [41].

5.1.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (Figura 5.1), que mostra a degradação dos resíduos de biomassa com a temperatura, permite obter informação sobre o comportamento deste material em condições de pirólise. Os principais constituintes da casca de batata são carboidratos (essencialmente amido), celulose, hemicelulose e alguma lenhina. As variações de massa registadas na análise termogravimétrica devem-se então, na sua grande maioria, à decomposição dos principais constituintes destas biomassa.

A Figura 5.1 apresenta a curva termogravimétrica (TGA) e a derivada correspondente (DTG), dos resíduos de biomassa.

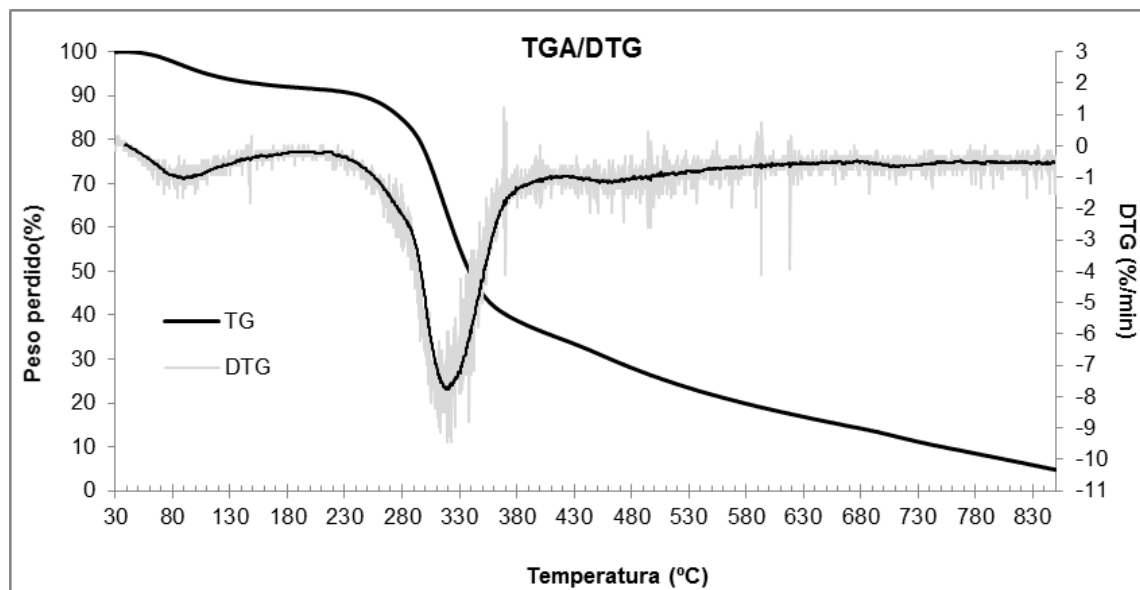


Figura 5.1 – Curva termogravimétrica (TGA) e a derivada correspondente (DTG) dos resíduos de biomassa

Observou-se que a primeira perda de massa relevante, ocorreu entre os 50°C e 130°C estando principalmente associada à eliminação de água associada à humidade da biomassa. O pico de temperatura associado a esta variação de massa é de 75°C. Entre 130°C e 230°C não se registou variação de massa significativa, sendo que a maior perda de massa, cerca de 50%, foi observada no intervalo de temperaturas entre 250°C e 350°C com um pico máximo de decomposição a 305°C. Esta perda de massa deveu-se principalmente à decomposição do amido que apresenta tipicamente uma temperatura de decomposição neste intervalo de temperaturas [17], mas com alguma contribuição da hemicelulose que apresenta uma temperatura de decomposição entre os 220-315°C. A celulose começa a decompor-se por volta dos 315°C até aos 400°C. A lenhina começa a decompor-se por volta dos 160°C mas dada a sua elevada estabilidade, a sua decomposição continua até temperaturas bastante elevadas, que podem atingir os 900°C.

A 700°C, a temperatura utilizada na carbonização dos resíduos de biomassa, existe cerca de 13% de resíduo carbonizado.

5.2 Carbonização / activação dos resíduos de biomassa

A escolha das condições de carbonização, nomeadamente, tipo de agente activante, razão mássica e temperatura, foram baseadas em trabalhos anteriores [42] [43] [44], onde se verificou que nestas condições se conseguiam obter carvões activados derivados de biomassa com propriedades texturais interessantes para a adsorção de fármacos.

O rendimento em carvão de cada ensaio de carbonização foi calculado da seguinte forma:

$$\text{Rendimento } (\eta) \% = \left(\frac{\text{massa de carvão após lavagem e secagem}}{\text{massa de biomassa moída}} \right) * 100 \quad \text{Equação 11}$$

A impregnação da biomassa com o agente activante foi realizada em solução e a seco, com o objectivo de se verificar qual o método mais eficiente em termos de características texturais do carvão. Em termos de rendimento, observou-se que a impregnação a seco permitiu obter cerca de 24 % de carvão, enquanto que a impregnação em solução levou à produção de cerca de 20% de carvão. No entanto, o menor rendimento obtido com a impregnação em solução foi compensado com características texturais superiores, em termos de área superficial e volume poroso total. Sendo assim, foi escolhido o método de impregnação em solução para a activação da biomassa. A Figura 5.2 mostra uma imagem do carvão derivado do resíduo de batata utilizado neste trabalho.



Figura 5.2 – Carvão derivado do resíduo de batata

5.2.1 Caracterização textural dos carvões – isotérmicas de adsorção de azoto

As isotérmicas de adsorção de azoto do carvão GAC1240 e CRB apresentam-se na Figura 5.3.

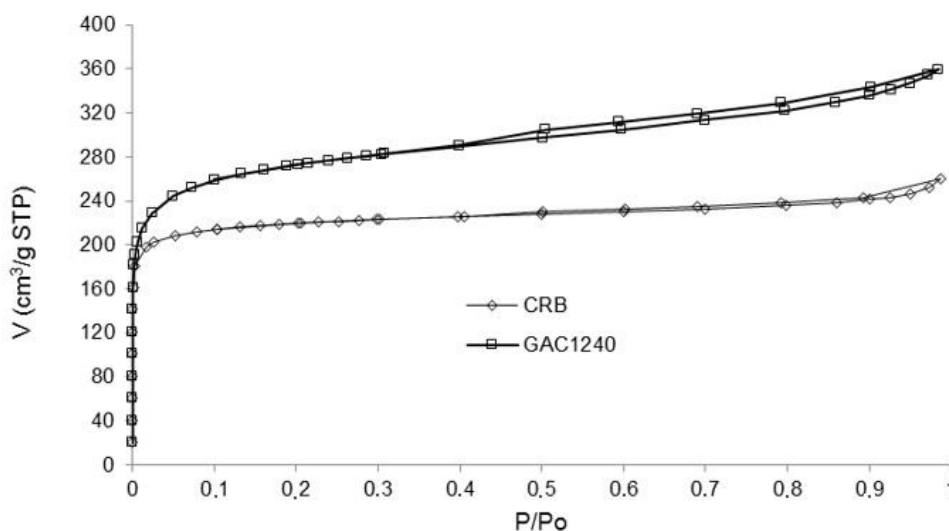


Figura 5.3 – Isotérmica de adsorção de azoto do carvão GAC 1240 e CRB.

Ambos os carvões apresentam isotérmicas do tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC, características de sólidos microporosos. A presença de histereses nas isotérmicas está associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas. O facto da histerese associada ao GAC1240 ser mais larga do que a do carvão CRB, é indicativo de um maior volume mesoporoso no carvão activado comercial. As histereses de ambas as isotérmicas são do tipo H4, associado a poros estreito em fendas. A tabela 5.3 apresenta as principais propriedades texturais dos carvões, obtidas a partir das isotérmicas de azoto.

Tabela 5.3 – Parâmetros texturais obtidos a partir das Isotérmicas de adsorção de azoto

Propriedade textural	CRB	GAC1240
A_{BET} (m ² /g)	678	848
$A_{\text{microporosa}}$ (m ² /g)	565	581
$V_{\text{microporoso}}$ (cm ³ /g)	0.294	0.304
$V_{\text{poroso total}}$ (cm ³ /g)	0.402	0.557
Abertura média de poro (nm)	4.44	3.84

Observa-se que apesar da área superficial BET ser superior para o carvão GAC1240, ambos os carvões apresentam uma área microporosa semelhante, confirmando-se que o GAC1240 apresenta maior área mesoporosa. O carvão GAC1240 apresenta um volume total de poros superior ao do CRB, mas a abertura média de poro é inferior à do carvão CRB, o que pode indicar a presença de super e/ou microporos (< 2 nm) no carvão GAC1240.

5.2.2 Microscopia electrónica de varrimento (MEV)

Na Figura 5.4 apresentam-se as imagens obtidas dos carvões por MEV.

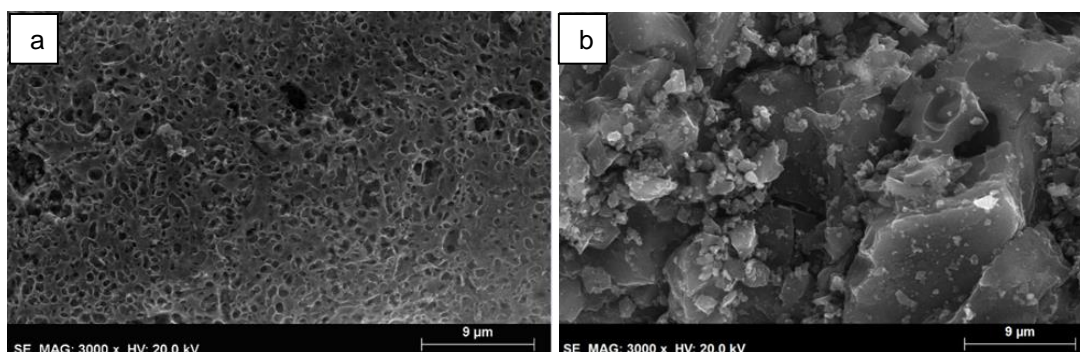


Figura 5.4 – Microscopia electrónica de varrimento dos carvões CRB e GAC 1240

Observa-se que o carvão CRB (a) apresenta uma rede significativa de macroporos em comparação com o carvão GAC1240 (b). A superfície do carvão CRB é bastante mais homogénea do que a do GAC1240, o que poderá estar relacionado com as diferentes granulometrias dos carvões, com as matérias primas que lhes deram origem e/ou com os processos utilizados na sua produção.

5.2.3 Determinação do pH no ponto de carga zero (pHpzc)

A determinação do pH_{pzc} foi realizada de forma a verificar a química superficial dos carvões. O pH no ponto de carga zero de ambos os carvões é representado na Figura 5.5.

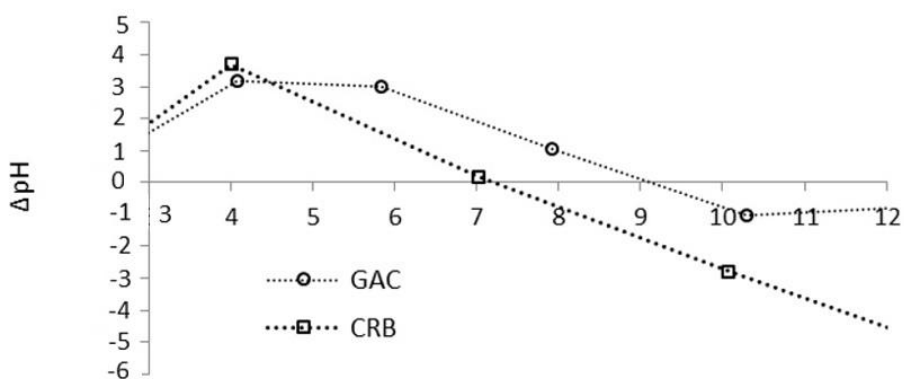


Figura 5.5 – pH_{pzc} do GAC e do CRB

Observa-se que o pH_{pzc} do GAC1240 é cerca de 9, sendo um carvão básico, enquanto o carvão CRB apresenta um pH_{pzc} de 7, isto é, com características neutras.

5.2.4 Análise elementar

A Tabela 5.4 apresenta os resultados relativos à análise elementar dos dois carvões e o respectivo teor em cinzas.

Tabela 5.4 – Análise elementar dos dois carvões activados (CRB e GAC 1240)

Carvão	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Cinzas (%)
CRB (700°C)	55.25	1.28	0.62	0.00	7.55	35.30
GAC 1240	86.28	0.47	0.16	0.57	6.27	6.25

Da observação da tabela destacam-se o elevado teor de cinzas do carvão CRB, bem como o seu teor em oxigénio, significativamente superior ao do GAC1240. O elevado teor de cinzas do carvão CRB poderá dever-se a um efeito de concentração relacionado com a perda de massa da biomassa durante a carbonização, ficando a matéria inorgânica inicialmente presente na biomassa retida no carvão resultante, ou devido à presença de agente activante que permaneceu no carvão após a lavagem. A presença de teores superiores de oxigénio e azoto no carvão CRB sugerindo a presença de grupos funcionais à superfície deste carvão, o que poderá representar uma vantagem no processo de adsorção.

A presença de S e o menor teor de cinzas no GAC1240 podem indicar que é produzido a partir de carvão mineral, por exemplo, lenhite.

5.3 Estudo da adsorção em fase líquida de DCF sódico com os carvões CRB e GAC 1240

5.3.1 Recta de calibração do DCF

A Figura 5.6 apresenta a recta de calibração obtida para a quantificação do DCF nos estudos de adsorção.

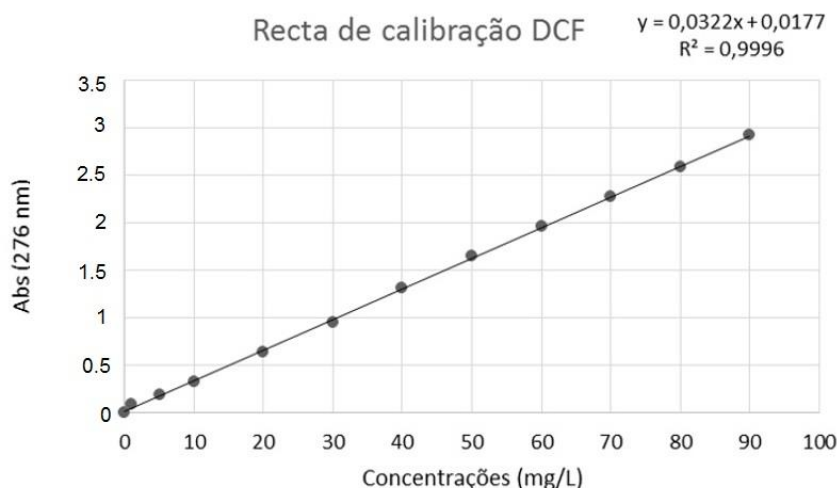


Figura 5.6 – Recta de calibração para a quantificação de DCF nos ensaios de adsorção

5.3.2 Selecção do filtro

De entre os vários tipos de filtros estudados, chegou-se à conclusão que os mais adequados para os ensaios de adsorção eram os de fibra de vidro, pois não se observou retenção de DCF, nem efeito de aumento da absorvância para as duas gamas de concentração de DCF testadas.

5.3.3 Estudo do efeito do pH do meio na adsorção de DCF

O pH pode afectar a carga da superfície do carvão e o grau de ionização do composto a adsorver e, por isso, é necessário estudar os seus efeitos. O intervalo de pH escolhido foi de 4 a 12 porque a pH inferior a 4, a solubilidade do DCF diminui drasticamente ocorrendo a sua precipitação [45]. Observando-se a Figura 5.7, pode-se ver o comportamento, em termos da capacidade de adsorção, dos dois carvões alvo dos estudos de adsorção da presente dissertação a vários pHs em simultâneo. Observa-se que a pH próximo de 7, o valor da capacidade de adsorção do GAC é cerca de 110 mg/g, sendo este o maior valor medido no intervalo de pH deste estudo.

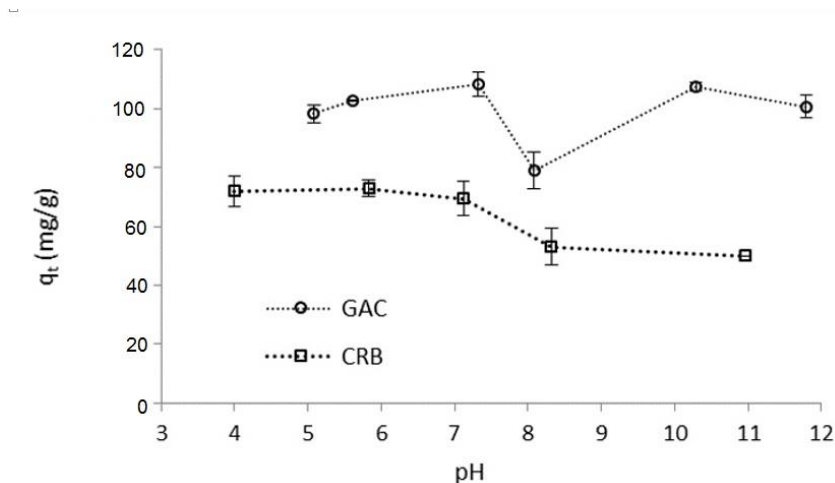


Figura 5.7 – Variância da capacidade de adsorção a diferentes pH's

Tendo em conta que o pH_{pzc} do GAC1240 é de 9, é de esperar que a $pH < pH_{pzc}$, o carvão apresente superfície carregada positivamente. Por outro lado, a $pH > pKa$ do DCF, a molécula de DCF fica carregada negativamente, pelo que é de esperar que ocorra atracção electrostática entre o carvão e o DCF a pH entre 4-9. Aparentemente, essa atracção é máxima a $pH = 7$. É notório que a capacidade de adsorção do GAC é superior à do CRB para todos os pH's estudados.

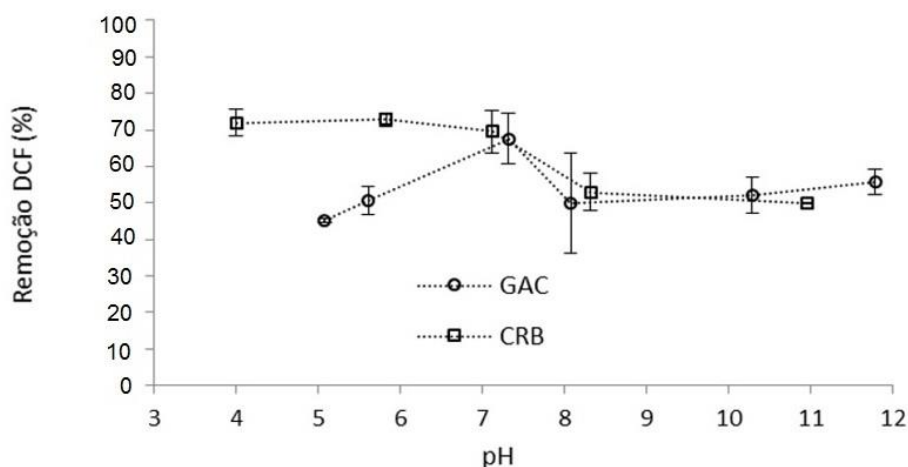


Figura 5.8 – Variância da percentagem de remoção a diferentes pH's

Relativamente à percentagem de remoção de DCF (Figura 5.8) o carvão GAC1240 também apresenta um valor máximo a pH de 7, pelo que foi este o valor de pH escolhido para os ensaios subsequentes com o carvão GAC.

Relativamente ao carvão CRB, observa-se que no intervalo de pH entre 4 e 7 não há variação significativa tanto da capacidade de adsorção como da percentagem de remoção de DCF. Este carvão apresentou um pH_{pzc} de 7, pelo que é de esperar que ocorra atracção entre o carvão e o DCF entre 4-7. Acima de 7, a superfície do carvão começa a ficar carregada negativamente, levando a repulsão electrostática da molécula de DCF. O decréscimo da percentagem de remoção à medida que o pH aumenta já tinha sido verificado com o uso de um carvão derivado da casca de batata [46]. Tendo em conta estes resultados, decidiu-se não fazer ajuste de pH à solução de DCF para os

ensaios seguintes, dado que o pH da solução de DCF encontra-se dentro da gama óptima (pH \approx 4.5).

5.3.4 Estudo do efeito do tempo de equilíbrio (Curva Cinética)

A capacidade de adsorção de DCF pelos carvões em função do tempo de contacto está ilustrada na Figura 5.9. Os desvios-padrão associados a cada valor médio são também apresentados na mesma figura.

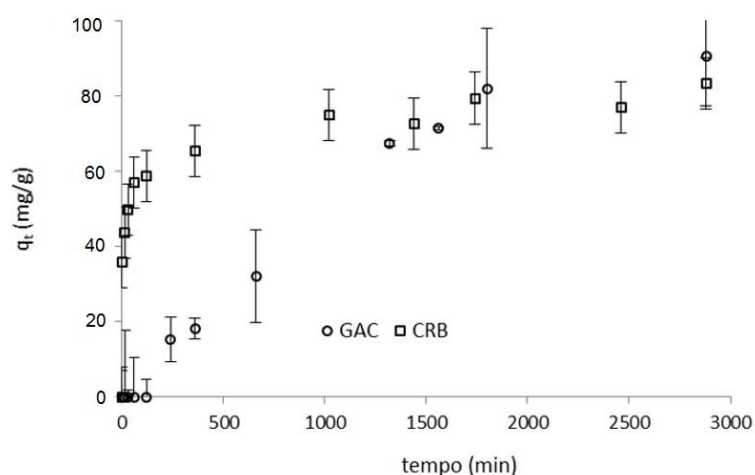


Figura 5.9 – Variação da capacidade de adsorção ao longo do tempo

A Figura 5.9 mostra que nos tempos iniciais, a cinética de adsorção é bastante diferente para os dois carvões, ou seja, o CRB apresenta uma cinética superior à do GAC 1240 e, por volta dos 1500 minutos, os carvões atingem capacidades de adsorção semelhantes.

Pela análise da Figura 5.10 é possível observar que CRB tem uma eficiência de remoção do DCF superior à do GAC, em todo o intervalo de tempo ensaiado. Outro aspecto que é evidente no gráfico é a curvatura inicial mais acentuada no CRB, reforçando a cinética significativamente mais rápida para a adsorção do DCF comparativamente ao GAC.

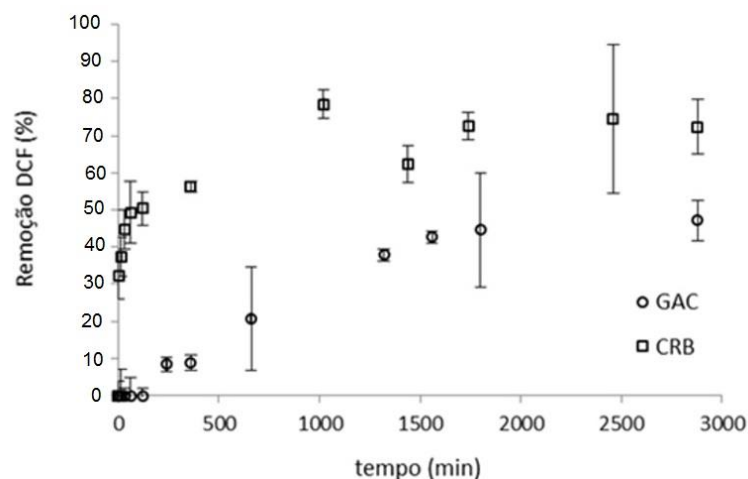


Figura 5.10 – Variação da percentagem de remoção ao longo do tempo

Estas diferenças na cinética poderão ser explicadas pelas propriedades texturais dos carvões. Segundo os resultados obtidos por MEV (subcapítulo 5.1.2), o CRB apresentava uma rede macroporosa bastante mais extensa que o GAC, e sendo este tipo de poros os transportadores do adsorvato para os poros mais pequenos, a cinética mais rápida nos tempos iniciais apresentada pelo carvão CRB poderá ser explicada pela sua rede macroporosa. Por outro lado, as isotérmicas de adsorção de azoto, mostraram que o GAC poderia possuir microporos muito pequenos, o que poderá ser um factor de impedimento na adsorção da molécula de DCF que apresenta dimensões de 1.13×0.91 nm [47]. Estudos previamente realizados sobre a adsorção de compostos farmacêuticos em carvões activados têm revelado que a quantidade de poluente adsorvida é normalmente directamente proporcional ao volume de microporos mais largos [48] [49] [50] [51] [52]. Tendo em conta os resultados obtidos, foi seleccionado como tempo de equilíbrio para o GAC 30 h (1800 min), e para o CRB, 17 h (cerca de 1000 min).

O estudo cinético da adsorção do DCF por parte dos carvões foi realizado aplicando-se o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (linear e não-linear) e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (linear e não-linear), conforme 1.8.2 Cinéticas de adsorção. O ajuste ao modelo não-linear foi feito recorrendo-se à ferramenta Solver do Excel.

Na Tabela 5.5 são apresentados os coeficientes de correlação dos ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (linear e não-linear para ambos).

Tabela 5.5 – Coeficientes de correlação dos ajustes à equação cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção nos carvões activados estudados

Equação cinética Carvão	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem	
	Linear	Não-linear	Linear	Não-linear
	R ²	R ²	R ²	R ²
GAC	0.9886	0.9891	0.8011	0.9861
CRB	0.8490	0.8307	0.9960	0.8519

Verifica-se que a adsorção de DCF no caso do GAC apresenta um melhor ajuste para uma cinética de pseudo-primeira ordem e o CRB segue para uma cinética de pseudo-segunda ordem, que se pode ver nas Figuras 5.11 e 5.12, respectivamente.

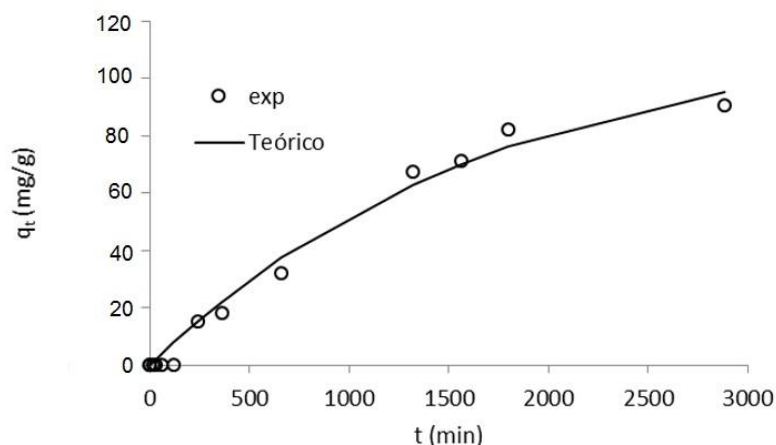


Figura 5.11 – Modelo cinético de pseudo primeira ordem não-linear – GAC

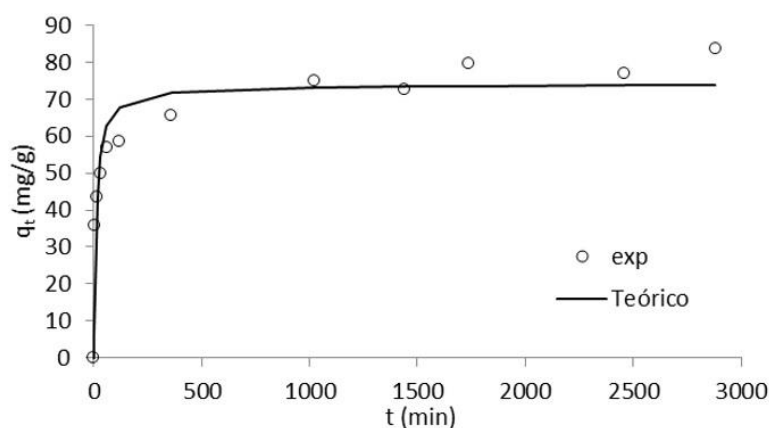


Figura 5.12 – Modelo cinético de pseudo segunda ordem linear-CRB

A Tabela 5.6 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos para cada um dos carvões.

Tabela 5.6 – Parâmetros cinéticos obtidos com os modelos não-lineares de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem para o GAC e CRB, respectivamente

Carvão	q_e (mg/g)	k_{ads} (1/min)
GAC1240	117	0.00059
CRB	74	0.00130

Observa-se que a capacidade de adsorção do GAC é superior à do CRB. No entanto, a constante cinética para o CRB apresenta um valor mais elevado, confirmando que este carvão apresenta uma cinética de adsorção mais rápida.

5.3.5 Estudo do efeito da concentração de DCF - Isotérmicas de adsorção

As isotérmicas de adsorção têm um papel fundamental na otimização do adsorvente e explicam como é que os poluentes reagem com o material adsorvente [53]. Para as isotérmicas de adsorção foram usados as isotérmicas de Langmuir e Freundlich por serem as mais comuns. Para escolher o

modelo que melhor se ajustava às isotérmicas de adsorção foram aplicados os modelos na forma linear e não-linear.

Tabela 5.7 - Coeficientes de correlação dos ajustes lineares e não-lineares às Isotérmicas de adsorção com os modelos de Langmuir e Freundlich

Isotérmicas de adsorção Carvão	Langmuir		Freundlich	
	Linear	Não-linear	Linear	Não-linear
	R ²	R ²	R ²	R ²
GAC	0.9840	0.9836	0.9740	0.9805
CRB	0.9130	0.9923	0.8360	0.7300

A tabela 5.7 mostra, para ambos os carvões, que o modelo que melhor se ajusta é o de Langmuir. No caso do GAC, o ajuste do modelo Langmuir apresenta-se na Figura 5.13.

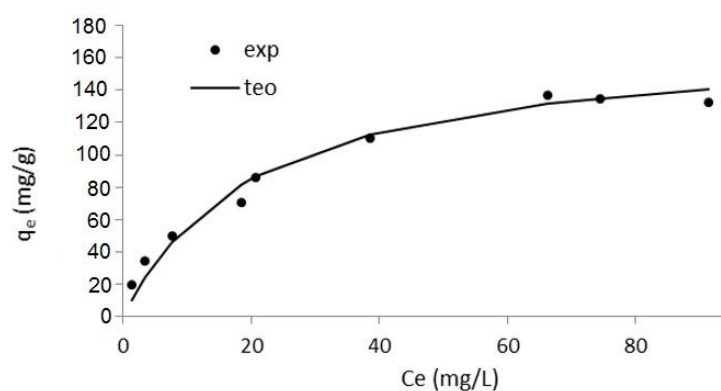


Figura 5.13 – Isotérmica de adsorção de DCF para o GAC com o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir

No caso do CRB, o ajuste do modelo Langmuir apresenta-se na Figura 5.14.

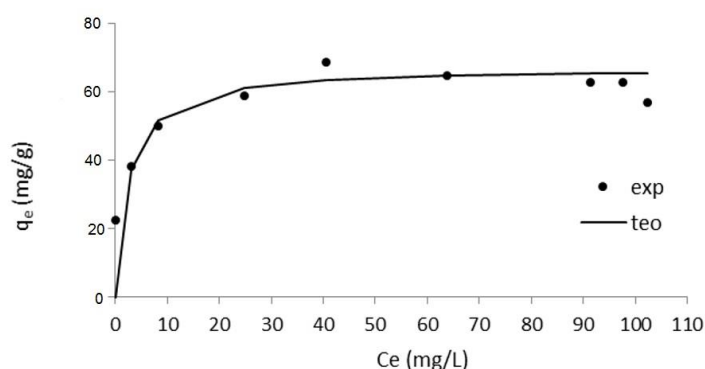


Figura 5.14 – Isotérmica de adsorção de DCF para o CRB com o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir

Tabela 5.8 – Parâmetros cinéticos obtidos com o ajuste ao modelo não-linear de Langmuir

Carvão	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$K_L (\text{L/mg})$
GAC1240	172	0.049
CRB	67.1	0.404

A capacidade da monocamada é superior para o carvão GAC. No entanto, o valor superior da constante de Langmuir para o carvão CRB indica que a molécula da DCF tem mais afinidade para este carvão.

5.3.6 Estudo do efeito da massa de carvão

O efeito da dose de carvão na adsorção de DCF pode ser observado nas Figuras 5.15 e 5.16.

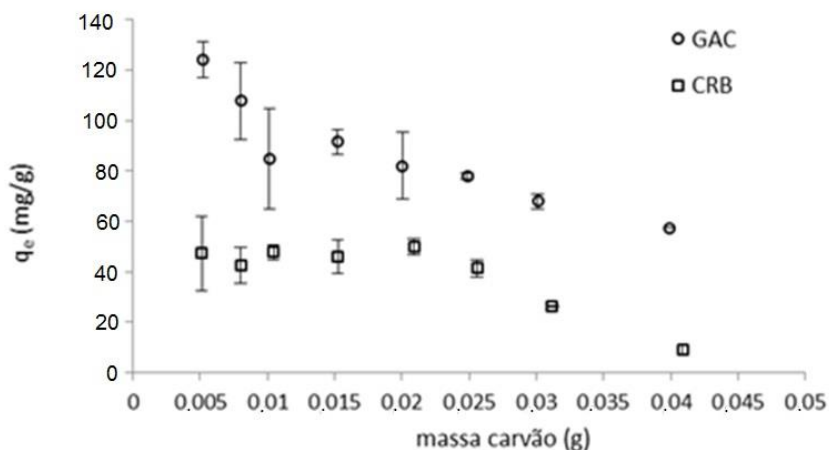


Figura 5.15 – Variação da capacidade de adsorção a diferentes massas de carvão

No gráfico que se encontra na Figura 5.15, é possível observar-se que, de um modo geral, a capacidade de adsorção diminui com o aumento de massa de carvão, o que era esperado dado que a quantidade de DCF mantém-se fixa, mas a massa de carvão vai aumentando. No entanto, o carvão CRB não apresenta variação significativa de q_e para doses de carvão entre 0.005 e 0.02 g.

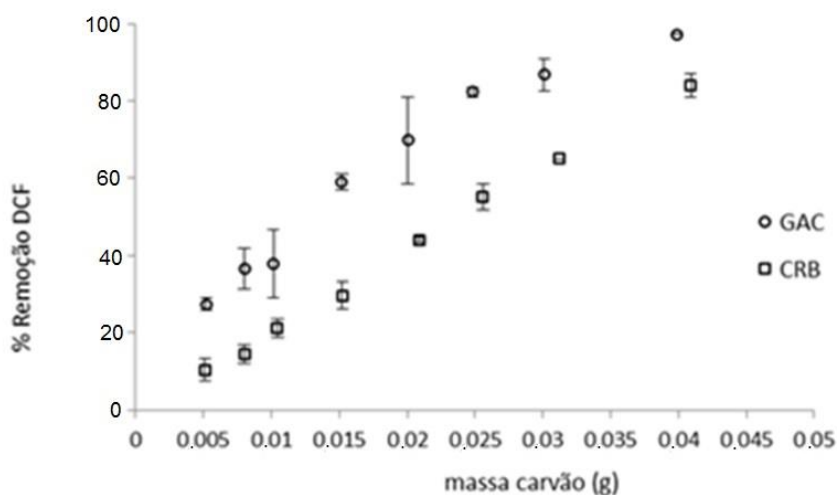


Figura 5.16 – Variação da percentagem de remoção a diferentes massas de carvão

No gráfico da Figura 5.16 é explícito que, com o aumento da massa de carvão em contacto com a fase líquida contendo DCF, ocorre uma maior eficiência de remoção, e este facto é facilmente

explicado pela proporcionalidade directa entre a quantidade de carvão e o volume de poros e/ ou de centros activos do mesmo que ficam disponíveis para a adsorção.

É visível que para o CRB não se conseguiu atingir os 100 % de remoção o que indica que uma maior massa de carvão teria que ser utilizada. No entanto, dado que se trata de um carvão em pó, uma maior dose de carvão pode implicar um efeito de agregação das partículas, o que reduz a área disponível para adsorção, levando a uma redução da capacidade de adsorção, como observado no gráfico da Figura 5.15.

6. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que os dois carvões activados estudados, comercial e derivado de resíduos de biomassa, removem eficientemente o DCF em solução aquosa. A caracterização textural dos dois carvões permitiu observar que apesar de ambos serem maioritariamente microporosos, o carvão GAC apresentava um volume mesoporoso significativo, enquanto o carvão CRB apresentava uma extensa rede macroporosa. Aparentemente, o carvão GAC parece possuir microporos muito estreitos.

Para o carvão CRB foi determinado um pH_{pzc} de 7 e para o GAC de 9. Estas características determinaram um pH óptimo para a adsorção de DCF de 7 com o carvão comercial, e de 4-7 com o carvão de biomassa.

Relativamente à cinética de remoção, observou-se que o CRB apresentava uma maior eficiência de remoção de DCF, ou seja, conseguiu remover mais massa de DCF por volume de solução, quando comparado com o GAC. O estudo cinético revelou que a adsorção de DCF nos tempos iniciais é significativamente mais rápida para o CRB do que com o GAC, o que poderá ser explicado pelas diferenças texturais entre os dois carvões.

O tempo de equilíbrio estimado para o CRB foi de 17 horas e para o GAC foram 30 horas.

A aplicação de modelos cinéticos aos dados experimentais demonstrou que o carvão CRB obedecia a uma cinética de pseudo segunda ordem enquanto a cinética do GAC se ajustava a um modelo de pseudo primeira ordem. Apesar do carvão GAC apresentar uma capacidade de adsorção no equilíbrio superior, a sua constante cinética de adsorção é inferior à do carvão CRB.

No estudo das isotérmicas de adsorção, observou-se que ambos os carvões seguiam o modelo de Langmuir. Apesar da maior capacidade de adsorção do carvão comercial, a constante de Langmuir para o carvão CRB é acentuadamente superior revelando maior afinidade do DCF com este carvão. No estudo do efeito da dose de carvão na adsorção de DCF observou-se que ambos os carvões seguiam uma tendência semelhante relativamente à capacidade de adsorção e eficiência de remoção. No entanto, para massas de carvão superiores a 0.02 g, o carvão CRB apresenta uma redução significativa da sua capacidade de adsorção, apesar da remoção de DCF continuar a aumentar.

Como conclusão final a retirar deste trabalho, pode referir-se que os resultados obtidos ao longo do mesmo demonstraram que é possível converter um resíduo de baixo valor num produto de valor acrescentado como um carvão activado com potencial para ser utilizado como adsorvente. O carvão obtido foi aplicado com sucesso na remoção de DCF, um fármaco recentemente considerado como substância prioritária, pelo risco que apresenta, no domínio da política das águas. O carvão apresentou um desempenho comparável ao de um carvão activado comercial, com a vantagem adicional de ser mais rápido na adsorção de DCF o que poderá ser um factor determinante para alguns processos à escala industrial. Sendo assim, o biocarvão estudado neste trabalho pode representar uma alternativa aos carvões comerciais.

7. Perspectivas de trabalho futuro

O trabalho desenvolvido para uma dissertação de mestrado nunca é um ponto de chegada, é sim um ponto de partida que conduz a encruzilhadas, relativamente às quais o mestrando tem de fazer opções. Assim, ficam sempre por resolver outras pistas promissoras, das quais serão de destacar, neste trabalho:

- 1) Estudo da regenerabilidade do CRB;
- 2) Testar diferentes parâmetros de activação/carbonização e observar as diferenças nas propriedades dos carvões;
- 3) Estudo da influência da variação da temperatura no processo de adsorção;
- 4) Usar uma gama de concentrações do Diclofenac próxima das encontradas habitualmente em efluentes de ETARs;
- 5) Estudo da capacidade de adsorção dos carvões derivados da biomassa na remoção de Diclofenac em efluentes reais.

Bibliografia

- [1] M. Jia, F. Wang, Y. Bian, X. Jin, Y. Song, F. O. Kengara, R. Xu, and X. Jiang, "Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar," *Bioresour. Technol.*, vol. 136, pp. 87–93, 2013.
- [2] L. Ji, Y. Wan, S. Zheng, and D. Zhu, "Adsorption of tetracycline and sulfamethoxazole on crop residue-derived ashes: Implication for the relative importance of black carbon to soil sorption," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, pp. 5580–5586, 2011.
- [3] T. Heberer and T. Heberer, "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data.," *Toxicol. Lett.*, vol. 131, pp. 5–17, 2002.
- [4] N. Vieno and M. Sillanpää, "Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review," *Environ. Int.*, vol. 69, pp. 28–39, 2014.
- [5] "Diretiva 2013/39/UE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Agosto de 2013 - Altera as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água," 2013.
- [6] M. Carballa, F. Omil, and J. M. Lema, "Comparison of predicted and measured concentrations of selected pharmaceuticals, fragrances and hormones in Spanish sewage," *Chemosphere*, vol. 72, pp. 1118–1123, 2008.
- [7] Y. Luo, W. Guo, H. Hao, L. Duc, F. Ibney, J. Zhang, S. Liang, and X. C. Wang, "Science of the Total Environment A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment," *Sci. Total Environ.*, vol. 473–474, pp. 619–641, 2014.
- [8] Y. Yao, B. Gao, H. Chen, L. Jiang, M. Inyang, A. R. Zimmerman, X. Cao, L. Yang, Y. Xue, and H. Li, "Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 209–210, pp. 408–413, 2012.
- [9] D. Fatta-kassinos, S. Meric, and A. Nikolaou, "Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater : current state of knowledge and future research," *Anal Bioanal Chem*, vol. 399, pp. 251–275, 2011.
- [10] S. Faculty, "Characteristics of Pore Structures and Surface Chemistry of Activated Carbons by Physisorption , Ftir And Boehm Methods," *J. Appl. Chem.*, vol. 2, no. 1, pp. 9–15, 2012.
- [11] M. Adib, Z. Al-qodah, and C. W. Z. Ngah, "Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production : A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 46, pp. 218–235, 2015.
- [12] K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, and R. Huhnke, "Recent advances in utilization of biochar," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, pp. 1055–1064, 2015.
- [13] E. M. Cuerda-Correa, J. R. Domínguez-Vargas, F. J. Olivares-Marín, and J. B. de Heredia, "On the use of carbon blacks as potential low-cost adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from river water," *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, pp. 1046–1053, 2010.
- [14] X. R. Jing, Y. Y. Wang, W. J. Liu, Y. K. Wang, and H. Jiang, "Enhanced adsorption performance of tetracycline in aqueous solutions by methanol-modified biochar," *Chem. Eng. J.*, vol. 248, pp. 168–174, 2014.

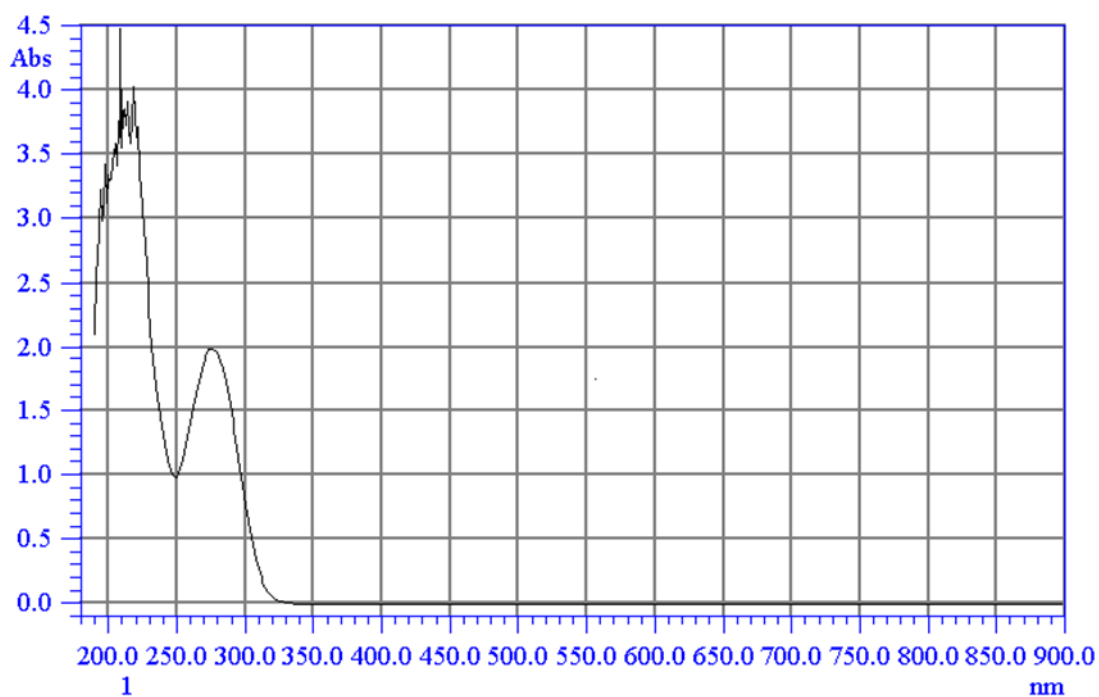
- [15] B. Petrie, E. J. Mcadam, M. D. Scrimshaw, J. N. Lester, and E. Cartmell, "Trends in Analytical chemistry Fate of drugs during wastewater treatment," *Trends Anal. Chem.*, vol. 49, pp. 145–159, 2013.
- [16] J. Rivera-utrilla, M. Sánchez-polo, M. Á. Ferro-garcía, and G. Prados-joya, "Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review," *Chemosphere*, vol. 93, pp. 1268–1287, 2013.
- [17] S. Liang and A. G. McDonald, "Chemical and Thermal Characterization of Potato Peel Waste and Its Fermentation Residue as Potential Resources for Biofuel and Bioproducts Production.," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 62, pp. 8421–8429, 2014.
- [18] M. Ahokas, A. L. Välimaa, T. Lötjönen, A. Kankaala, and S. Taskila, "Resource assessment for potato biorefinery : Side stream potential in Northern Ostrobothnia," *Agronomy Research* vol. 12, no. 3, pp. 695–704, 2014.
- [19] J. Anim. Sci., "Utilization and application of wet potato processing coproducts for finishing cattle," *J. Anim. Sci.*, vo. 88, pp. E133–E142, 2010.
- [20] J. C. Moreno-Piraján and L. Giraldo, "Activated carbon obtained by pyrolysis of potato peel for the removal of heavy metal copper (II) from aqueous solutions," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 90, pp. 42–47, 2011.
- [21] J. C. Moreno-Piraján and L. Giraldo, "Immersion Calorimetry Applied to the Study of the Adsorption of Phenolic Derivatives onto Activated Carbon Obtained by Pyrolysis of Potato Peel," *Mater. Express*, vol. 2, no. 2, pp. 121–129, 2012.
- [22] Z. Zhang, X. Luo, Y. Liu, P. Zhou, G. Ma, Z. Lei, and L. Lei, "A low cost and highly efficient adsorbent (activated carbon) prepared from waste potato residue," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 000, pp. 1–6, 2014.
- [23] G. Z. Kyzas and E. a Deliyanni, "Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents," *Chem. Eng. Res. Des.*, pp. 1–10, 2014.
- [24] H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso, "Activated carbon," Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- [25] T. I., M. Duarte, "Espectroscopia in situ no estudo cinético da adsorção de produtos farmacêuticos poluentes em carvões ativados," Tese de mestrado em Engenharia Química e Bioquímica, FCT-UNL, 2014.
- [26] A. Rodríguez-Reinoso, F., Sepúlveda-Escribano, "Porous carbons in adsorption and catalysis," in *Handbook of surfaces and interfaces of material*, vol. 5, San Diego: Academic Press, 2001, p. 309.
- [27] W. A. Mannheimer, "Microscopia dos Materiais: Uma Introdução", E-papers serviços editoriais, Brasil, 2002.
- [28] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. a. W. Haul, L. Moscou, R. a. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniowska, "International Union of pure commission on colloid and surface chemistry including catalysis - Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.
- [29] P. B. Balbuenat and K. E. Gubbins, "Theoretical Interpretation of Adsorption Behavior of Simple Fluids in Slit Pores," *Langmuir*, vol. 9, no. 4, pp. 1801–1814, 1993.

- [30] J. L. Figueiredo and F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogênea*, 2^a ed. , Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- [31] V. A. Crawford and F. C. Tompkins, "The adsorption of gases on glass, mica and platinum," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 46, no. 1914, p. 504, 1950.
- [32] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chem. Eng. J.*, vol. 156, pp. 2–10, 2010.
- [33] D. Mohan, K. P. Singh, S. Sinha, and D. Gosh, "Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials," *Carbon N. Y.*, vol. 43, pp. 1680–1693, 2005.
- [34] W. Clayton, "Capillary and colloid chemistry. By Prof. H. Freundlich. Translated by H. Stafford Hatfield," *J. J. Soc. Chem. Ind.*, no. 45(44), pp. 797–798, 1926.
- [35] H. Yao, J. Lu, J. Wu, Z. Lu, P. C. Wilson, and Y. Shen, "Adsorption of fluoroquinolone antibiotics by wastewater sludge biochar: Role of the sludge source," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 224, 2013.
- [36] A. Mittal, V. Gajbe, and J. Mittal, "Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, Methyl Violet through adsorption over granulated waste materials," *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, pp. 364–375, 2008.
- [37] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, and Q. Zhang, "Critical review in adsorption kinetic models," *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 10, no. 5, pp. 716–724, 2009.
- [38] European Committee for standardization, *EN 15290:2011 - Solid biofuels - Determination of major elements - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti*. Brussels, Belgium, 2011.
- [39] European Committee for standardization, "FprEN 15148:2009 - Solid biofuels - Determination of the content of volatile matter, 2009, Brussels, Belgium," Brussels, Belgium, 2009.
- [40] S. A. C. Carabineiro, T. Thavorn-Amornsri, M. F. R. Pereira, P. Serp, and J. L. Figueiredo, "Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the adsorption of the antibiotic ciprofloxacin," *Catal. Today*, vol. 186, no. 1, pp. 29–34, 2012.
- [41] S. Liang, Y. Han, L. Wei, and A. G. McDonald, "Production and characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of potato peel wastes," *Biomass Convers. Biorefinery*, 2014.
- [42] Silva, M. "Remoção de compostos farmacêuticos de águas residuais por carvões activados" ,Tese de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica, FCT-UNL, 2013.
- [43] A. S. Mestre, J. Pires, J. M. F. Nogueira, and A. P. Carvalho, "Activated carbons for the adsorption of ibuprofen," *Carbon*, vol. 45, pp. 1979–1988, 2007.
- [44] I. Cabrita, B. Ruiz, A. S. Mestre, I. M. Fonseca, A. P. Carvalho, and C. O. Ania, "Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues," *Chem. Eng. J.*, vol. 163, no. 3, pp. 249–255, 2010.
- [45] C. Saucier, M. A. Adebayo, E. C. Lima, R. Catalu, P. S. Thue, L. D. T. Prola, F. M. Machado, F. A. Pavan, and G. L. Dotto, "Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents," *J. Hazard. Mater.*, vol. 289, pp. 18–27, 2015.

- [46] P. Taylor, E. Hoseinzadeh, M. Samarghandi, G. McKay, and N. Rahimi, "Removal of acid dyes from aqueous solution using potato peel waste biomass: a kinetic and equilibrium study," *Desalin. Water Treat.*, vol. 52, pp. 4999–5006, 2014.
- [47] I. Vergili, "Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources," *J. Environ. Manage.*, vol. 127, pp. 177–187, 2013.
- [48] Mestre, A. S., J. Pires, J. M. F. Nogueira e A. P. Carvalho, "Activated carbons for the adsorption of ibuprofen." *Carbon*, vol. 45(10), pp. 1979-1988, 2007.
- [49] Mestre, A. S., J. Pires, J. M. F. Nogueira, J. B. Parra, A. P. Carvalho e C. O. Ania, "Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure." *Bioresour. Technol*, vol. 100(5), pp. 1720-1726, 2009.
- [50] I. Cabrita, B. Ruiz, A. S. Mestre, I. M. Fonseca, A. P. Carvalho e C. O. Ania, "Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues." *Chem. Eng. J.*, vol. 163(3), pp. 249-255, 2010.
- [51] A. S. Mestre, M. L. Pinto, J. Pires, J. M. F. Nogueira e A. P. Carvalho, "Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons." *Carbon*, vol. 48(4), pp. 972-980, 2010.
- [52] A. S. Mestre, A. S. Bexiga, M. Proenca, M. Andrade, M. L. Pinto, I. Matos, I. M. Fonseca e A. P. Carvalho, "Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃ Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution." *Biores. Technol.*, vol. 102(17), pp. 8253-8260, 2011.
- [53] T. S. Of, H. Dye, N. Red, B. By, and C. Substrate, "Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of hazardous dye neutral red biosorption by spent corncob substrate," *Bioresour.*, vol. 6, pp. 936–949, 2011.

Anexos

Anexo 1 – Gráfico de varrimento do UV/VIS obtido no espectrofotômetro GBC UV/VIS 916



[Congress]

CARBON 2015

Jul 12, 2015 – Jul 17, 2015, Dresden, Germany

<http://www.carbon2015.org>

POTATO PEEL WASTE (PPW) AS PRECURSOR OF ACTIVATED CARBON FOR THE ADSORPTION OF PHARMACEUTICAL COMPOUNDS

B_TOPIC_10677

BERNARDO, Maria Dr. (Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química - Requimte, Ed. Departamental, Piso 5, 2829-516 Caparica, Portugal)

RODRIGUES, Sara (Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química - Requimte, Ed. Departamental, Piso 5, 2829-516 Caparica, Portugal)

FONSECA, Isabel Prof. Dr. (Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Química - Requimte, Ed. Departamental, Piso 5, 2829-516 Caparica, Portugal)

LAPA, Nuno Prof. Dr. (Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa, Requimte, Ed. Departamental, Piso 3, 2829-516 Caparica, Portugal)

LE MOS, Francisco Prof. Dr. (Universidade de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Departamento de Engenharia Química, IBB – Centro de Engenharia Biológica e Química, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal
Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal)

CARVALHO, Ana Paula Prof. Dr. (Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal)

Dr Maria Bernardo
mmb11704@fct.unl.pt
Faculty of Sciences and Technology-Nova University of Lisbon Department of Chemistry
Campus FCT-UNL
2829-516 Caparica
Portugal
Due dates and deadlines
Confirmed (Due dates and deadlines)
OPTIONAL - Please indicate: max. 5
Keywords (separated by a comma)
potato peel waste (PPW), biochars, adsorption, pharmaceuticals
Publication of your oral lecture or poster
Agreed (publication)
Conference panel (Topics)
Biomass-derived Carbons
Type of Presentation
Lecture
12/15/14 1:41 PM

Pharmaceutical compounds are considered emerging contaminants of aquatic media with potential hazardous effects on biota and human health. On the other hand, biomass wastes provide an important source of feedstock that can be transformed into carbon materials able to play an important role in the solution of this environmental problem.

Potato peel is the major waste from the potato processing industry which is either discarded or used as low value animal feed. Very few reports are available concerning the use of this waste as precursor of carbon materials.

Therefore, the main aim of this work is to convert a potato peel waste (PPW) into high-added value carbons for the adsorption of pharmaceutical compounds present in wastewaters.

The PPW was supplied from a potato processing company and was oven dried at 60°C until moisture content was around 8%. The dried samples were submitted to proximate analysis, determination of metal content by acidic digestion and quantification with Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and thermogravimetric analysis under N₂ atmosphere (TGA).

Carbon samples were obtained by chemical activation with K₂CO₃ in a quartz reactor placed in a vertical furnace. The samples were heated to the desired temperatures at 10°C/min, and kept for 2 h under a N₂ flow of 150 ml/min. The obtained carbons were subsequently characterized by N₂ adsorption at -196°C, determination of the pH at the point of zero charge (pH_{PZC}), and proximate and ultimate analyses. The mineral content was analysed with X-ray powder diffraction (XRD), and their leaching behaviour was also evaluated.

Selected carbons were applied as liquid-phase adsorbents of pharmaceutical compounds in order to obtain kinetic and equilibrium data.